

N° D'ORDRE :
A.O. 10.211

THÈSE

présentée à l'UER de Chimie de l'Université de NANTES

par

Yao Thomas N'GUESSAN

Maitre es Sciences

Docteur 3e cycle

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES SELS DE
DITHIOLE-1,2 YLIUM, DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES
ET DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDÈNE) AMMONIUM.
CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS
DE QUELQUES HÉTÉROCYCLES SULFURÉS.

Soutenue le 21 Décembre 1974 devant la Commission d'examen :

MM. NGUYEN TRONG ANH,
H. QUINIOU

Présidents

M. CHABANEL
F. TONNARD

Examineurs

N° D'ORDRE :
A.O. 10.211

THÈSE

présentée à l'UER de Chimie de l'Université de NANTES

par

Yao Thomas N'GUESSAN

Maitre es Sciences

Docteur 3e cycle

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

■■■■■■■■

ETUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES SELS DE
DITHIOLE-1,2 YLIUM, DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES
ET DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDÈNE) AMMONIUM.
CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS
DE QUELQUES HÉTÉROCYCLES SULFURÉS.

■■■■■■■■

Soutenue le 21 Décembre 1974 devant la Commission d'examen :

MM. NGUYEN TRONG ANH,
H. QUINIOU

Présidents

M. CHABANEL
F. TONNARD

Examineurs

A Monsieur le Professeur H. QUINIOU

A la mémoire de mon père

A ma femme, à mes enfants,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de l'U.E.R. de Chimie de l'Université de NANTES sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU à qui j'exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches.

Je prie Monsieur le Professeur NGUYEN TRONG ANH, du Laboratoire de Chimie Théorique d'ORSAY, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour les suggestions fructueuses dont il a bien voulu me faire part.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur CHABANEL de l'U.E.R. de Chimie de NANTES. L'intérêt qu'il a porté à mes recherches a toujours été pour moi un grand encouragement. Je lui suis profondément reconnaissant d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie enfin le Docteur F. TONNARD, Maître-Assistant à l'Université de RENNES qui m'a véritablement initié aux techniques de calcul et de la bienveillance avec laquelle il a bien voulu me faire bénéficier de ses connaissances et de sa compétence.

Ma reconnaissance s'adresse également à Mademoiselle D. MENARD du Laboratoire de Monsieur CHABANEL pour l'aide qu'elle m'a apportée dans les mesures des moments dipolaires.

Qu'il me soit permis de mentionner ici tous les chercheurs du Laboratoire et des différents services pour leur amicale collaboration et en particulier Madame ROCHER qui a eu la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit.

Monsieur CHALVET, Directeur de Recherche au C.N.R.S. du centre de mécanique ondulatoire appliquée et Monsieur le Professeur VINCENT de la Faculté des Sciences de MARSEILLE m'ont généreusement fait parvenir les programmes de calcul. Qu'ils croient en ma plus profonde gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – GENERALITES	5
1 – Le problème de la réactivité chimique	5
1.1. Approche théorique	5
1.2. Une méthode dynamique : la méthode de Wheland	7
1.3. La théorie des perturbations appliquée à la réactivité chimique	8
2 – Utilisation des méthodes de calcul	13
2.1. Approche théorique	13
2.2. Méthodes à électrons indépendants	13
2.3. Les méthodes tenant compte de la corrélation entre électrons	16
CHAPITRE II – LES SELS DE DITHIOLYLIUM ET LES REACTIFS NUCLEOPHILES	19
1 – Historique	19
2 – Le modèle de Wheland (méthode ω^*)	20
2.1. Résultats des calculs	21
2.2. Confrontation avec les résultats expérimentaux ..	26
3 – La réactivité des sels de dithiolylium d'après le modèle de Klopman (méthode CNDO/2)	30
4 – Considérations générales sur la réactivité des sels de dithiolylium	41
4.1. Influence des paramètres atomiques et de liai- son du soufre sur les coefficients des orbitales atomiques	41
4.2. Comparaison de la réactivité des cations dithio- lylium et allyle vis à vis des agents nucléo- philes	43
4.3. Conclusion	49
CHAPITRE III – LA REACTIVITE DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES	51
1 – Historique	51

2 – Calcul de l'énergie de localisation de Wheland	51
utilisant l'approximation "OMEGA"	51
2.1. Résultats des calculs	51
2.2. Interprétation et confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux	55
3 – Calculs dans le cadre de l'approximation C N D O/2	59
3.1. Choix des géométries	60
3.2. Les réactions de cycloaddition 1-4	61
3.3. Réactions de transamination	88
4 – Considérations générales sur la réactivité des viny- logues de thioamides	90
5 – Aspects électroniques et spectroscopiques des viny- logues de thioamides	90
5.1. Les indices de Wiberg	90
5.2. Les spectres U.V. des vinylogues de thioamides	97
CHAPITRE IV – LES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM.....	105
1 – Charges et indices de liaison (méthode ω)	105
2 – Barrières de rotation autour des liaisons C – N.....	109
2.1. Amides, thioamide et sel d'amidinium.....	109
2.2. Sels d'(amino-3 allylidène) ammonium	110
3 – Réactivité des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.	114
3.1. Résultats des calculs	114
3.2. Confrontation avec les résultats expérimentaux	130
3.3. Charges et indices de Wiberg	130
CHAPITRE V – ETUDE DES CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS DE QUELQUES HETEROCYCLES SULFURES	133
1 – Conformation des acétyl-3 2H-thiopyrannethiones-2	134
1.1. Position du problème	134
1.2. Méthode de calcul	135
1.3. Autre détermination	139
2 – Conformation des acétyl-2 2H-thiopyrannes	144
2.1. Position du problème	144
2.2. Méthode de détermination de la conformation de l'acétyl-3 2H-thiopyranne	145
2.3. Interprétation de l'oxydation des 2H-thio- pyrannes.....	147
APPENDICE I – GEOMETRIES ADOPTEES	149
1 – Sel de phényl-3 dithiole-1,2 ylium	149
2 – Sel de chloro-4 méthyl-3 dithiole-1,2 ylium	150
3 – Méthylamino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	150
4 – Anilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1	151

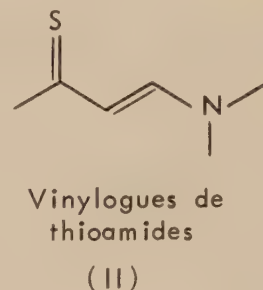
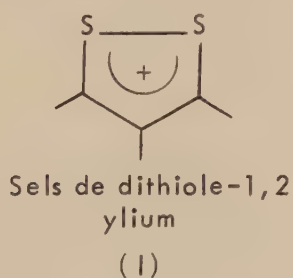
5 - p-méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 propène-2 thione-1	151
6 - Sel de phényl-1 (amino-3 phényl-1 allylidène) ammonium	152
7 - Acétyl-3 2H-thiopyranne thione-2	154
8 - Acétyl-3 2H-thiopyranne	155
9 - Cyano-3 2H-thiopyranne	156
APPENDICE II - DIAGRAMME ORBITALAIRE DES REACTIFS	157
1 - Amines.....	157
2 - Aldéhyde acrylique	158
3 - Aldéhyde méthylacrylique	159
4 - Acrylamide.....	160
5 - Sulfène	161
6 - Phénylsulfène	162
7 - Cétène.....	163
8 - Méthylcétène	164
9 - Phénylcétène	165
CONCLUSIONS	167
Sels de dithiole-1,2 ylium	167
Vinylogues de thioamides	168
Sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.....	169
Configurations et conformations de quelques hétéro- cycles sulfurés	170
BIBLIOGRAPHIE	171

■■■■■■■■

INTRODUCTION

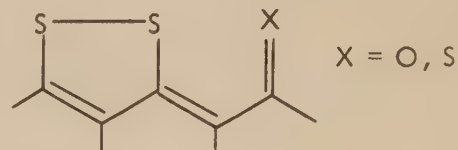
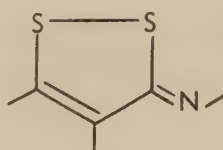
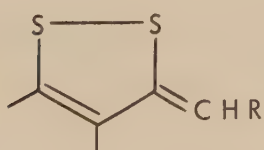
Le présent travail esquisse une étude théorique axée essentiellement sur la réactivité de quelques intermédiaires chimiques utilisés intensivement au laboratoire comme agents de synthèse organique.

Les sels de dithiole-1,2 ylium (I) et les vinylogues de thioamides (II) qui peuvent d'ailleurs en dériver :



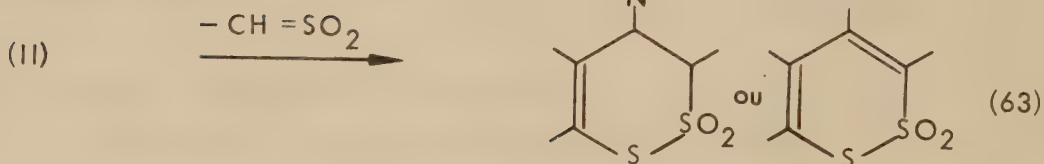
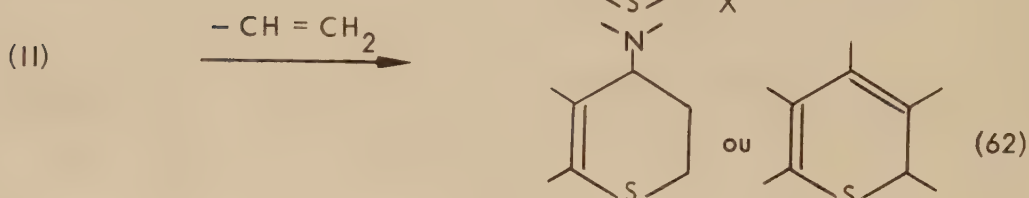
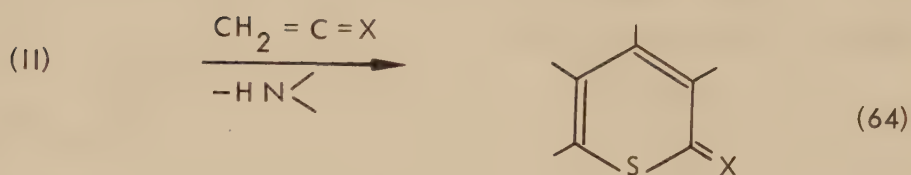
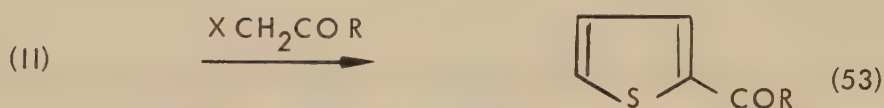
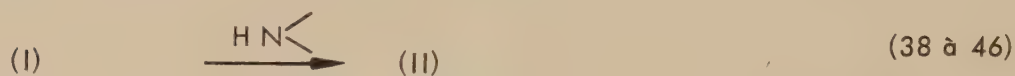
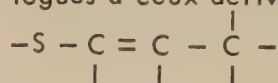
constituent des intermédiaires de synthèse intéressants susceptibles :

- (I) : de donner des dérivés avec conservation de l'hétérocycle généralement stabilisé par une double liaison du type (99, 98, 102)

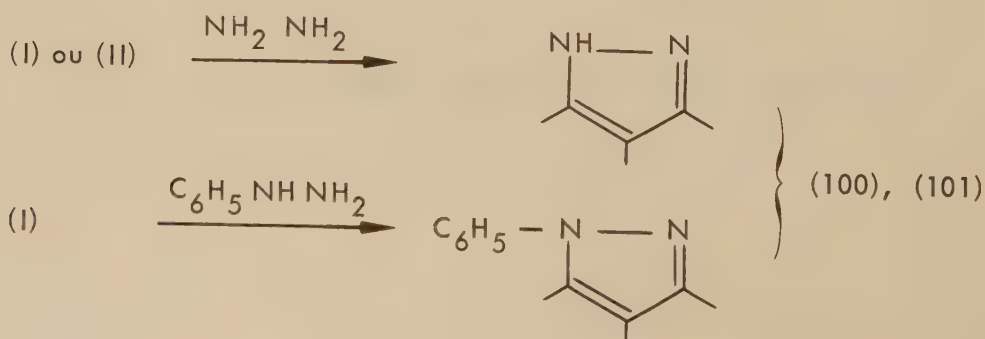


L'oxydation de (II) peut aussi conduire à l'imine ci-dessus.

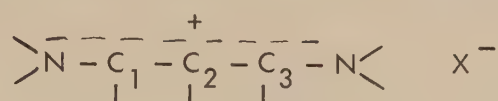
— (I) : de perdre un atome de soufre et de donner des composés identiques ou analogues à ceux dérivant de (II), (I) ou (II) fournissant l'enchaînement



— (I) de perdre les deux sulfures et (II) de perdre un soufre pour ne fournir finalement que leur enchaînement carboné :



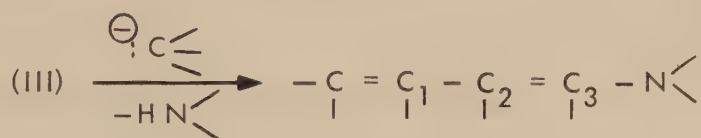
La réaction entre (I) et (II) et les amines (en même temps que d'autres voies très diversifiées) fournit des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium (III) :



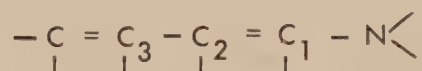
sels d'(amino-3 allylidène) ammonium

(III)

Le champ d'utilisation de ces réactifs électrophiles diversement substitués semble assez vaste. Ils permettent, entre autres, à partir d'un carbanion, de bâtir des enchaînements aminodiéniques :



ou



L'étude théorique de ces trois types de réactifs : sels de dithiolylium, vinylogues de thioamides et sels d'(amino-3 allylidène) ammonium était donc intéressante à la fois pour confronter les résultats des calculs avec une masse déjà importante de résultats expérimentaux et aussi comme instrument de prévision pour de nouvelles réactions.

Entre autres problèmes, nous aborderons aussi accessoirement l'étude de la configuration et de la conformation de quelques hétérocycles sulfurés.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE I

GENERALITES

1 - LE PROBLEME DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

1.1 - Approche théorique

Le but que l'on cherche à atteindre dans l'étude de la réactivité chimique c'est de connaître l'état de transition. Pour cela, on peut imaginer, pour une réaction donnée, tous les chemins réactionnels possibles. Le calcul de l'énergie potentielle correspondant à chacun de ces chemins permet de déterminer celui qui correspond à l'énergie minimum. On conçoit facilement que, dans une réaction, un grand nombre de paramètres peuvent varier en même temps. On ne pourra donc procéder de cette manière que pour des réactions simples (116).

Quelle que soit la technique de calcul utilisée, les molécules sont toujours étudiées à l'état isolé et dans une conformation figée. La signification physique de ceci est que l'on se place à très basse pression et à une température avoisinant le zéro absolu (réf. 11, p. 286).

Si on se réfère à l'expression d'Eyring, la constante de vitesse K d'une réaction s'écrit (18) :

$$K = \frac{kT}{h} \exp (\Delta S^*/R) \exp (-\Delta H^*/RT)$$

T = température absolue, k = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

ΔS^* et ΔH^* étant respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation.

L'entropie d'activation est très difficile à calculer, faute de pouvoir tenir compte de toutes les orientations microscopiques des molécules ; elle croît avec la température.

Pour une série de composés analogues, on pourra l'assimiler à une constante.

Ces considérations faites, le terme dominant dans l'expression d'Eyring sera l'enthalpie d'activation ΔH^* .

Représentons par une courbe le profil réactionnel (11 à 17).

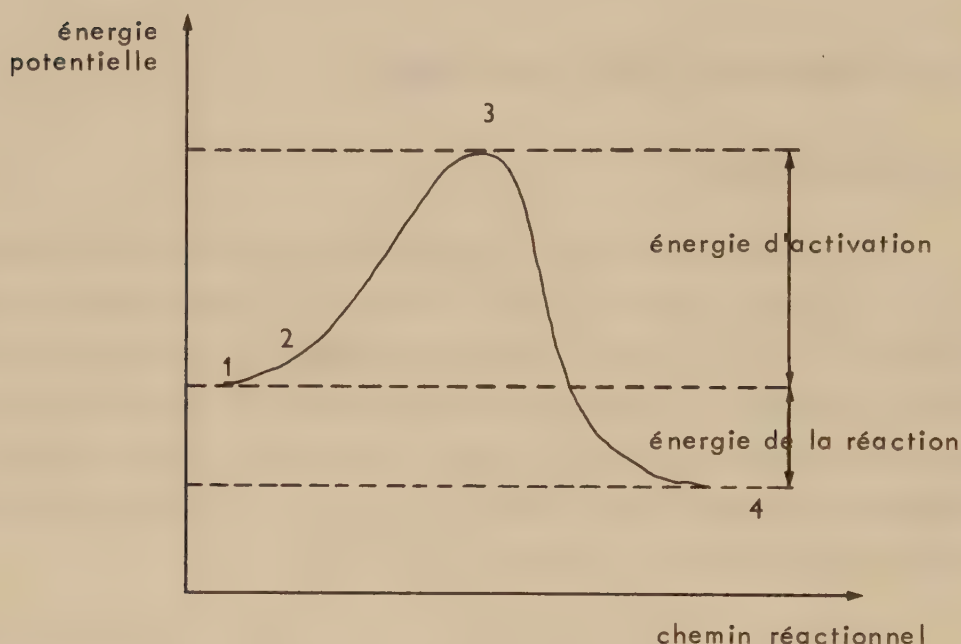


Fig. 1

Les différentes étapes de la réaction sont désignées par 1-2-3-4

- 1 état initial : les produits n'ont pas encore réagi
- 2 état de polarisation : état où l'interaction commence
- 3 état de transition où l'énergie potentielle a sa valeur maximum
- 4 état final où se séparent les produits de la réaction.

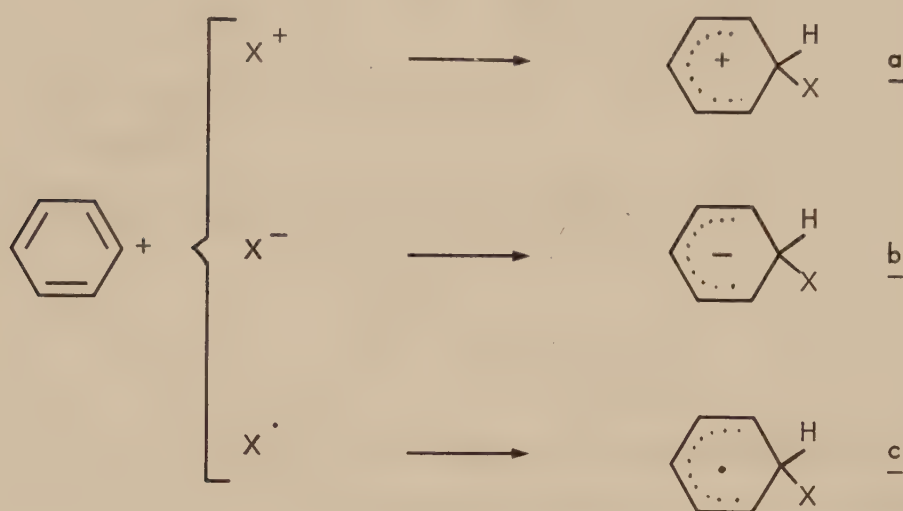
Les approches théoriques de l'étude de la réactivité chimique seront différentes selon que l'on se place en position 2 ou en position 3. Ceci permet de ranger les méthodes en deux catégories :

- les méthodes statiques (étape 2)
- et - les méthodes dynamiques (étape 3).

1.2 - Une méthode dynamique : la méthode de Wheland

La méthode de Wheland, probablement la plus connue, consiste à calculer l'énergie de localisation $L^{(r)}$ conformément au modèle de la figure 2.

$$L^{(r)} = E^{(2)} - E_0$$



a : réaction électrophile

b : réaction nucléophile

c : réaction radicalaire

Fig. 2

Cela suppose la formation, à l'état de transition, d'un complexe σ appelé "intermédiaire de Wheland". Ceci constitue une approximation grossière, mais on peut supposer que l'état correspondant à la formation du complexe σ varie dans le même sens que l'état de transition et n'en est pas trop éloigné (fig.3)*

* J. N. MURRELL, S. F. A. KETTLE et J. M. TEDDER
VALENCE THEORY, John Wiley and Sons (1965) - N-Y.

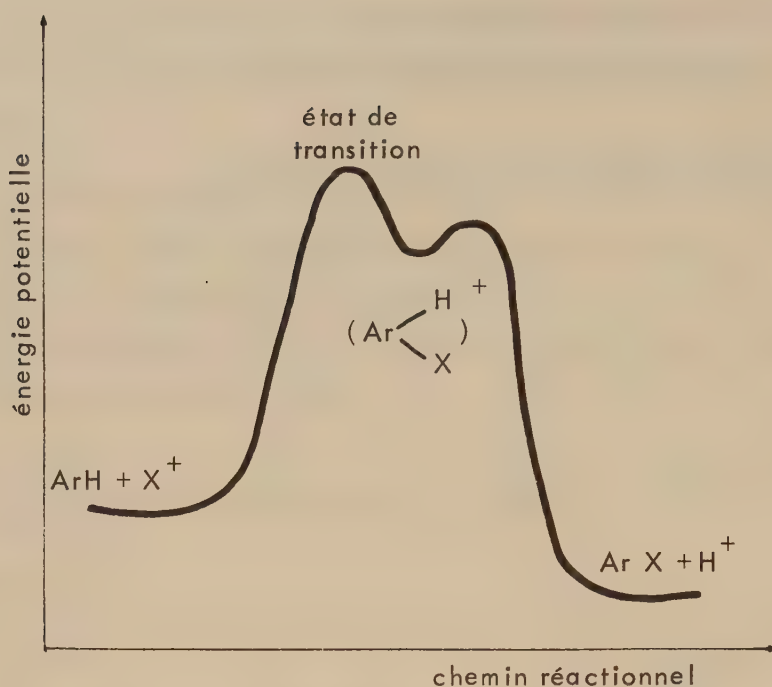


Fig. 3

Nous utiliserons cette méthode dans le cadre de l'approximation ω . La détermination de l'état de transition, bien qu'arbitraire, donne de bons résultats lorsqu'on a une même série de composés et notamment lorsqu'on compare les sites carbonés entre eux.

1.3 - La théorie des perturbations appliquée à la réactivité chimique

La théorie des perturbations ne peut s'appliquer que si la perturbation invoquée est soit faible, soit considérée comme telle. On se place donc à l'étape 2 de la figure 1. C'est donc une méthode statique.

On est donc loin de l'état de transition ; cependant, s'il n'y a pas de croisement des chemins réactionnels, les résultats obtenus à l'étape 2 seront considérés comme une ébauche de ce qui se passe à l'état de transition (étape 3). L'application de la théorie des perturbations à la réactivité chimique est relativement compliquée dans la mesure où le terme perturbateur est lui-même perturbé puisqu'il s'agit de l'interaction entre deux molécules.

Considérons une molécule qui, dans son état fondamental non perturbé, est représentée par une fonction d'onde ψ_0 . Lorsque cette molécule est perturbée, nous admettrons (104) qu'elle est représentée par une fonction d'onde Ψ qui s'écrit sous la forme $\Psi = \psi_0 + \sum_s b_s \psi_s$

Les ψ_s sont orthonormées et elles représentent certains états excités de la molécule. D'après la théorie des perturbations, l'énergie de perturbation de 1er ordre a alors pour expression :

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle$$

et l'énergie de perturbation du deuxième ordre

$$E^{(2)} = \sum_s \frac{\langle \psi_s | H' | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | H' | \psi_s \rangle}{E_0 - E_s}$$

Pour appliquer ces formules à la réactivité chimique, il faut tenir compte du fait que la perturbation provient de la présence, dans le voisinage de la molécule considérée K, d'une autre molécule L. L'opérateur hamiltonien de perturbation est la somme des interactions entre les particules de K et L

$$H' = - \sum_{i,l} \frac{Z_l}{r_{il}} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

où les indices i et j représentent les électrons de K et L respectivement, tandis que les indices k et l représentent les noyaux de ces mêmes composés.

Partant de l'expression de $E^{(1)}$ et appliquant les équations de Roothaan, Sustmann (105) obtient, dans le cadre des approximations de la méthode CND O (2) :

$$E^{(1)} = \sum_k \sum_l q_k q_l \gamma_{kl} + \sum_k \sum_l Z_k Z_l \left(\frac{1}{r_{kl}} - \gamma_{kl} \right)$$

q_k et q_l sont les charges nettes des atomes k et l respectivement.

Si l'on admet l'approximation

$$\gamma_{kl} = \frac{1}{r_{kl}}$$

cette expression se réduit à :

$$E^{(1)} = \sum_k \sum_l q_k q_l \gamma_{kl} \text{ obtenue par Klopman et Hudson (26).}$$

Le même traitement appliqué à l'énergie de perturbation du deuxième ordre conduit à la formule suivante :

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & -2 \sum_m^{\text{occ}} \sum_p^{\text{inocc}} \frac{\left[\sum_{\mu} \sum_{\lambda} C_{m\mu} C_{p\lambda} \beta_{\mu\lambda} \right]^2}{E_p - E_m} \\ & -2 \sum_p^{\text{occ}} \sum_m^{\text{inocc}} \frac{\left[\sum_{\lambda} \sum_{\mu} C_{p\lambda} C_{m\mu} \beta_{\lambda\mu} \right]^2}{E_m - E_p} \\ & -2 \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{inocc}} \frac{\left[\sum_{\mu} \sum_l C_{m\mu} C_{n\mu} q_l^{\circ} \gamma_{kl} \right]^2}{E_n - E_m} \\ & -2 \sum_p^{\text{occ}} \sum_q^{\text{inocc}} \frac{\left[\sum_{\lambda} \sum_k C_{p\lambda} C_{q\lambda} q_k^{\circ} \gamma_{kl} \right]^2}{E_q - E_p} \end{aligned}$$

où m et n , p et q représentent les orbitales moléculaires de K et L respectivement, μ et λ représentent les orbitales atomiques respectives de ces mêmes composés.

Les quatre termes de cette formule représentent :

- 1 - l'interaction entre les orbitales occupées de K et les orbitales inoccupées de L
- 2 - l'interaction entre les orbitales occupées de L et les orbitales inoccupées de K
- 3 - l'interaction entre les orbitales occupées de K et les orbitales inoccupées de K
- 4 - l'interaction entre les orbitales occupées de L et les orbitales inoccupées de L

Si l'on néglige les termes correspondant à l'interaction entre les orbitales d'une même molécule et si l'on considère la formation d'une seule liaison entre un atome k de K et un atome l de L , cette formule devient :

$$E_{kl}^{(2)} = -2 \sum_m \sum_p \frac{(C_{mk} C_{pl} \beta_{kl})^2}{E_p - E_m}$$

avec $\sum_m \sum_p = \sum_m^{\text{occ}} \sum_p^{\text{inocc}} + \sum_p^{\text{occ}} \sum_m^{\text{inocc}}$

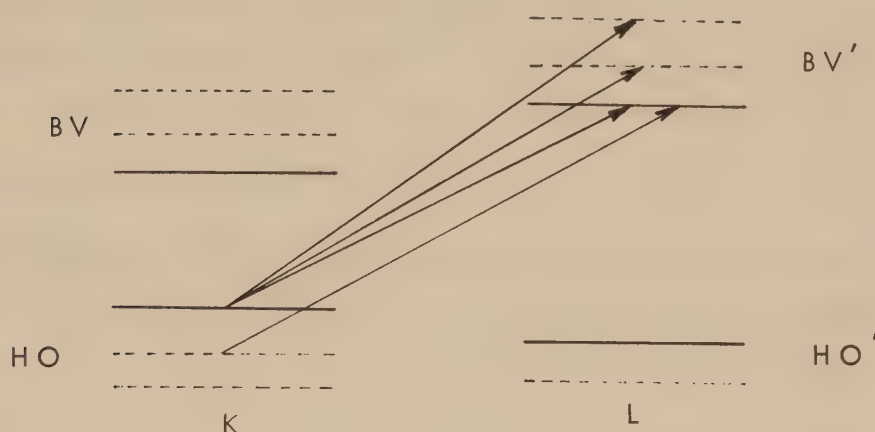
et à condition de considérer pour chacun des atomes k et l une seule orbitale atomique de base (l'orbitale P_z).

C'est l'expression de l'énergie de perturbation du deuxième ordre proposée par Klopman et que nous avons appliquée en nous limitant aux orbitales frontières (19,25)

HO ou plus haute orbitale occupée

BV ou plus basse orbitale vacante

La fig. 4 schématise l'interaction entre le donneur K et l'accepteur L



Pour la formation d'une seule liaison entre les atomes k et l, nous aurons donc :

$$E_{kl}^{(2)} = -2 \frac{(C_k^{\text{HO}} C_l^{\text{BV}} \beta_{kl})^2}{E_{\text{BV}}' - E_{\text{HO}}} - 2 \frac{(C_l^{\text{HO}} C_k^{\text{BV}} \beta_{kl})^2}{E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}}'}$$

La formule ci-dessus a été appliquée exclusivement pour les calculs CNDO, aussi le paramètre β sera évalué conformément à cette technique par :

$$\beta_{kl} = \beta_{kl}^{\circ} S_{kl}$$

S_{kl} l'intégrale de recouvrement, sera calculée selon les formules de Mulliken (29).

Comme l'application de la théorie des perturbations n'est valable que pour les faibles interactions, on place les molécules qui réagissent dans deux plans parallèles distants de $3 \text{ \AA}$. On peut supposer en effet qu'à cette distance les liaisons ne sont qu'à peine ébauchées (105).

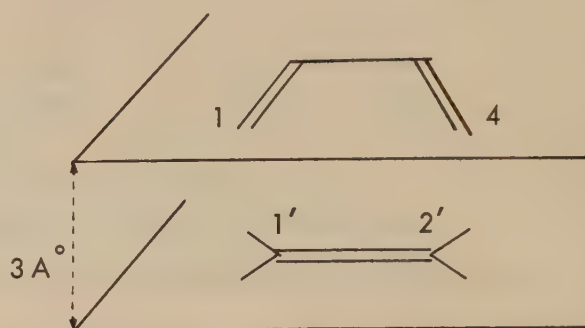


Fig. 5

Les β° sont les paramètres C N D O définis de la manière suivante (4) :

$$\beta_{kl}^\circ = \frac{1}{2} K (\beta_k^\circ + \beta_l^\circ)$$

Paramètres de liaison β_A° (électron volts)

Atomes	H	C	N	O	S	Cl
$-\beta_A^\circ$	9	21	25	31	18,150	22,330

Le paramètre de Santry et Segal s'écrit $K = 1$ si k et l appartiennent à la deuxième période du tableau périodique et $K = 0,75$ si dans la liaison $k-l$ intervient au moins un atome de la troisième période.

Facteurs de conversion pour les unités d'énergies que nous avons utilisées

Unité	kcal/mole	e V	u . a . (*)
1 kcal/mole =	1	$4,336310^{-2}$	$1,593610^{-3}$
1 e v =	23,0609	1	$3,67504 \cdot 10^{-2}$
1 u a =	627,501	27,2106	1

(*) u . a . = Unité atomique = 1 Hartree = 2 Rydberg

2 - UTILISATION DES METHODES DE CALCUL

2.1 - Approche théorique

Notre préoccupation essentielle dans ce travail porte sur l'étude théorique de la réactivité d'un certain nombre de composés obtenus au Laboratoire.

L'étude quantique du problème se fera dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires. La recherche des propriétés d'une molécule se traduit en chimie quantique par le calcul de la fonction d'onde de cette molécule, ce qui implique la résolution de l'équation de Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

La fonction d'onde est construite à partir d'orbitales moléculaires définies sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques de base (approximation LCAO).

L'hamiltonien peut s'écrire, si l'on considère les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer) sous la forme d'une somme de deux termes :

$$H = H_1 + H_2.$$

H_1 représente le terme monoélectronique et H_2 le terme biélectronique et en explicitant ces termes, on obtient :

$$H = \sum_p H^c(p) + \sum_{p < q} \sum_{pq} r_{pq}^{-1}$$

Le terme biélectronique traduit la corrélation entre les électrons. C'est de cette expression que nous déduirons les méthodes de calcul utilisées. Ainsi, les méthodes qui négligent le deuxième terme seront dites méthodes à électrons indépendants.

2.2 - Méthodes à électrons indépendants.

Ce sont les méthodes dites empiriques, au premier rang desquelles figure la méthode de Hückel. L'application de la méthode des variations à la résolution de l'équation de Schrödinger conduit aux équations séculaires

$$\sum_v C_{iv} (H_{\mu v} - ES_{\mu v}) = 0$$

Les intégrales qui figurent dans cette expression ne sont pas calculées explicitement : on les remplace par des paramètres empiriques

$H_{\mu\mu} = \alpha$ = intégrale coulombienne ou paramètre atomique

$H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = \beta_{\mu\nu}$ = intégrale de résonance ou paramètre de liaison

$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ (symbole de Kronecker).

La méthode de Hückel est une méthode π c'est-à-dire que l'on considère les électrons σ et les noyaux comme formant un squelette rigide au sein duquel se meuvent les électrons π indépendamment les uns des autres. Cette méthode est restrictive car elle ne peut s'appliquer qu'aux molécules conjuguées planes.

En 1963, Hoffmann (117) a proposé la méthode EHT (Extended Hückel Theory) qui prend comme orbitales de base toutes les orbitales des couches de valence. Dans cette méthode, toutes les intégrales de recouvrement sont calculées $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$.

Cette méthode constitue un progrès notable dans la mesure où elle ne s'applique pas uniquement aux molécules conjuguées.

La méthode ω^*

C'est une méthode à électrons indépendants du type Hückel, mais itérative. On a observé que les éléments diagonaux du déterminant séculaire dans les procédés de calcul plus élaborés étaient proportionnels à la charge électronique nette portée par l'atome considéré ainsi que par les autres atomes de la molécule. C'est ainsi que Wheland et Mann ont eu l'idée de recalculer le paramètre α_r en fonction de la charge portée par r et obtenue à partir d'un calcul Hückel simple.

$$\alpha_r = \alpha_0 + \omega (1 - q_r) \beta_0$$

On poursuit l'itération jusqu'à ce que, comme dans les méthodes SCF, on obtienne une convergence au niveau des coefficients des orbitales atomiques par exemple.

Wheland et Mann ont appelé ce procédé "technique ω ".

Par la suite, Kuhn a étendu la méthode ω en l'appelant méthode ω'' . L'élément diagonal s'écrit alors sous la forme :

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) \omega \beta_0 + \sum_s (1 - q_s) \omega' \beta_0 + \sum_t (1 - q_t) \omega'' \beta_0$$

s = atomes situés en α de r et t : atomes en position β .

Les constantes ω ont été ajustées à $\omega = 1,4$ $\omega' = \omega/1,5$ $\omega'' = \omega/2,2$

Malheureusement, les calculs divergent pour des molécules aussi simples que l'azulène, ce qui a amené Streitwieser à proposer la méthode ω' (en prenant $\omega'' = 0$).

Par la suite, Vincent et ses collaborateurs (1) ont poussé le procédé plus loin, de manière à le rapprocher encore davantage de la méthode Pariser-Parr-Pople. Le procédé ω'' de Kuhn est conservé, mais les constantes ω sont recalculées. Par analogie avec la méthode PPP, l'itération porte aussi sur les paramètres de liaison.

Les éléments du déterminant séculaire sont :

— pour l'élément diagonal :

$$\alpha_r^n = \alpha_0 + (\delta_r^0 + Q_r^{n-1} \omega) \beta_0 + \sum_s Q_s^{n-1} \omega' \beta_0 + \sum_t Q_t^{n-1} \omega'' \beta_0$$

Q_r = charge nette portée par l'atome r etc

s et t sont les atomes respectivement en α et β de r.

Pour l'élément non diagonal

$$\beta_{pq}^n = (p_{pq} + \omega^* p_{pq}^{n-1}) \beta_0$$

avec $\omega = 1$ $\omega' = 1,2$ $\omega'' = 0,85$ et $\omega^* = 0,6$

p_{pq}^{n-1} = indice de liaison à l'itération (n-1) entre les atomes p et q.

Les différentes constantes sont des moyennes obtenues à partir des valeurs optimisées grâce à la méthode Pariser - Parr.

Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude de la réactivité dans le cadre du modèle de Wheland.

En fait, la différence d'énergie provenant de la molécule polarisée et non polarisée, découle d'un calcul Hückel, la méthode ω^* ne servant ici qu'à optimiser les

paramètres α et β . Deux calculs ω sur les deux molécules risquaient de nous conduire à opérer dans deux puits de potentiel différents et ainsi nous fournir des résultats erronés.

2.3 - Les méthodes tenant compte de la corrélation entre électrons.

Tout en se plaçant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on retient ici tous les termes de l'hamiltonien

$$H = \sum_p H^c(p) + \sum_{p < q} \sum_q r_{pq}^{-1}$$

Les équations auxquelles on aboutit en utilisant l'approximation LCAO sont appelées équations de Roothaan (la résolution s'effectue par le procédé du champ autocohérent de Hartree - Fock).

$$C_{i\nu} (F_{\mu\nu} - E S_{\mu\nu}) = 0$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{i\lambda} C_{i\sigma}$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu(1)}^* \chi_{\nu(1)}^* \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda(2)} \chi_{\sigma(2)} d\tau_1 d\tau_2$$

Les intégrales de ce type sont très nombreuses, ce qui, même sur les petites molécules, nécessite un temps de calcul très long. Pour diminuer leur nombre, on a eu recours à des méthodes appelées méthodes semi-empiriques.

L'approximation de Pople consiste à prendre les recouvrements différentiels nuls : $(\mu\nu | \lambda\sigma) = 0$ sauf si $\mu = \nu$ et $\lambda = \sigma$. Si on ne considère que les électrons π dans la molécule, on aboutit à la méthode de Pariser - Parr - Pople (71).

Pople a étendu la méthode à toutes les couches atomiques de valence : c'est la méthode CNDO(2,3) de laquelle sont dérivées la plupart des méthodes les plus utilisées actuellement : INDO, MINDO, CNDO/S

Les raisons du choix des méthodes utilisées

La plupart des molécules étudiées comportent au moins un atome de soufre dans leur formulation.

C'est pourquoi, en dehors de la méthode ω^* , nous avons retenu CND O/2 que Santry et Segal (4) ont étendu à la 3e période du tableau de Mendeleiev ; les méthodes diffèrent selon que l'on retient les approximations suivantes :

- on ne tient pas compte des orbitales d : approximation sp
- on tient compte des orbitales d diffuses : approximation spd'
- on tient compte des orbitales d non diffuses : approximation spd .

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de cette dernière approximation.

Les méthodes retenues présentent les caractéristiques suivantes :

- La méthode ω^* est une méthode à électrons indépendants : elle n'explique pas le potentiel de répulsion entre les électrons.
- C'est une méthode π : elle ne s'applique qu'aux molécules conjuguées planes.

Le grand avantage est qu'elle ne nécessite pas la connaissance de la géométrie de la molécule. Elle permet, à l'aide des indices de liaisons obtenues, d'évaluer les distances interatomiques à partir des formules proposées dans la littérature.

En revanche, CND O/2 traite tous les électrons de valence et tient compte de la corrélation entre électrons. C'est une méthode itérative différente de ω^* car elle utilise le procédé du champ auto-cohérent. CND O/2 nécessite la connaissance de la géométrie de la molécule.

Les deux méthodes sont complémentaires, car, pour des molécules chargées ou comportant des hétéroatomes, la paramétrisation est délicate en méthode Hückel. Il sera dans ce cas plus prudent de se fier aux calculs CND O pour l'étude des centres sulfurés et azotés. Pour l'étude de la réactivité, CND O/2 sera utilisé dans le cadre de la théorie des perturbations.

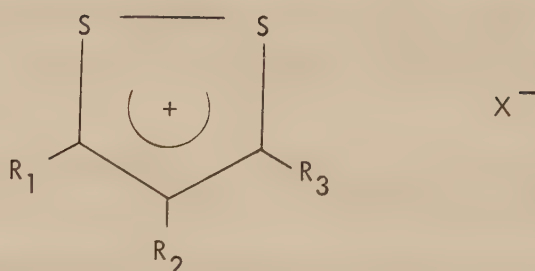
La méthode ω^* est plus maniable et plus simple. Elle se prête très bien à l'étude de l'état de transition de Wheland et donne généralement de bons résultats. La géométrie des molécules étudiées n'étant généralement pas connue dans la littérature, la méthode ω nous sera extrêmement utile en tant que point de départ pour les calculs C N D O.

|||||

CHAPITRE II

LES SELS DE DITHIOLYLIUM ET LES REACTIFS NUCLEOPHILES

1 - HISTORIQUE



Les sels de dithiolylum comportant des substituants méthylthio ($R_1 = \text{SCH}_3$) ont été décrits dès 1947 par Lüttringhaus et Böttcher (31). Le cation le plus simple ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$) a été synthétisé en 1960 (32). Depuis, de nombreux mémoires ont été consacrés à ces sels. Les propriétés des sels de dithiolylum sont en effet extrêmement intéressantes. Très réactifs, ces sels permettent d'accéder à une foule de structures variées souvent difficilement accessibles par d'autres voies. Pratiquement, tous les composés susceptibles de donner des carbanions ou possédant un doublet d'électrons libres entrent en réaction avec ces sels.

Prinzbach et Futterer ont écrit un exposé très détaillé sur ces composés dans le volume 7 "Advances in Heterocyclic Chemistry" par Katritzky et Boulton.

Bergson (33) fut le premier, à partir d'une méthode de type Hückel itérative mise au point par lui, à calculer la répartition des charges électro-
niques du sel de dithiolylium ($R_1 = R_2 = R_3 = H$).

Hordvick (34), par la suite, l'appliqua aux sels de phényl-5 et phényl-4 dithiolylium pour montrer que les distances interatomiques calculées à partir des indices de liaison sont conformes à celles observées expérimentalement.

Fabian (35) a utilisé des calculs Pariser-Parr-Pople pour étudier les déplacements chimiques des hydrogènes en RMN.

Récemment, Palmer et Findlay, par un calcul non empirique (combinaison linéaire des orbitales gaussiennes) ont étudié la participation des orbitales d dans ce type de composés (36).

Il n'y a pas à notre connaissance de travaux relatifs à l'étude théorique de la réactivité des sels de dithiolylium.

2 - LE MODELE DE WHELAND (méthode ω^*)

Les calculs ont été effectués par la méthode " ω^* " en utilisant le modèle de Wheland. Les différents paramètres utilisés sont les suivants (12, 93) :

Paramètres atomiques	
Atome	δ_r°
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \cdot \\ \text{=N-} \end{array}$	0.0
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=N-} \end{array}$	0.5
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{N} \\ \cdot \end{array}$	1.5
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=N-} \end{array}$	2.0
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=O} \end{array}$	1.2
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=O-} \end{array}$	2.0
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=S} \end{array}$	0.8
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{=S-} \end{array}$	1.1
CH_3	2.5
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{-Cl} \end{array}$	2.0

Paramètres de liaison	
liaison	P_{rs}°
C — C	0.8
C = C	1.0
Me — C	0.6
C — N	0.7
C = N	1.0
C — O	0.9
C = O	1.6
C — S	0.5
C = S	1.0
S — S	0.4
S — N	0.5
N — O	0.8
C — Cl	0.4

Le paramètre auxiliaire d'induction est pris égal à $0,1 \delta_r^\circ$ pour un atome en α de r. Pour un atome en α d'un CH_3 , on prend $-0,2$.

2.1 - Résultats des calculs

Le calcul des énergies de Wheland a été effectué comme indiqué dans le chapitre précédent. En méthode π , les agents nucléophiles ou électrophiles ne sont pas explicités. L'énergie de polarisation correspond à la valeur absolue de la différence d'énergie entre la molécule non perturbée et la molécule supposée à l'état de transition. Le site d'attaque supposé ne participe alors plus à la conjugaison de l'ensemble. Selon que sur ce site on supposera localisé deux, un ou zéro électrons, on parlera d'attaque électrophile, radicalaire, ou nucléophile.

On trouvera dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 ci-après les valeurs des énergies de localisations calculées pour les sels de dithiolylium.

On voit qu'il ne peut y avoir de réactions nucléophiles sur le carbone 4. Les réactifs nucléophiles se porteront en 3 et (ou) en 5 suivant la nature des substituants.

Les énergies $|\Delta E|$ sont exprimées en unités β_0 . La première valeur correspond à l'énergie de polarisation pour une attaque nucléophile et la seconde pour une attaque électrophile, étant bien entendu que plus $|\Delta E|$ est petit, plus facile sera l'attaque.

Tableau 1
Cation dithiolylium non substitué



3	4	5
2,3673	4,0151	2,3673
3,0928	3,6427	3,0928

Energies de localisation calculées selon Wheland pour une attaque nucléophile (1ère ligne) et une attaque électrophile (2e ligne).

Pour les tableaux 2, 3 et 4, il a été utilisé une numérotation des cycles conforme à celle du tableau 1. On peut ranger les 27 composés étudiés en trois catégories :

- le cation dithiolylium est monosubstitué
- le cation dithiolylium est disubstitué
- le cation dithiolylium est diversement substitué.

Pour le premier cas (tableau 2), les substituants étant en position 3, l'attaque nucléophile est favorisée en position 5 sauf dans le cas du premier composé dans lequel le substituant est un méthyle, la position 4 étant dans tous les cas fortement défavorisée.

Comme on peut s'y attendre, l'énergie de localisation calculée pour l'attaque électrophile est favorisée exactement dans l'ordre inverse du précédent.

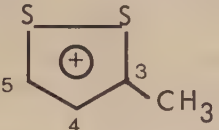
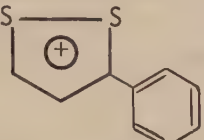
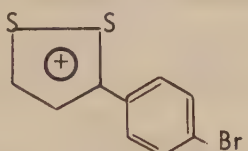
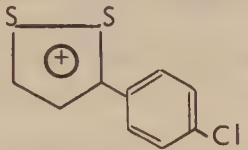
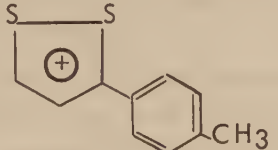
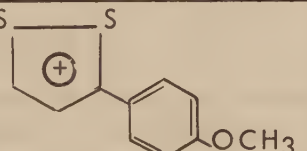
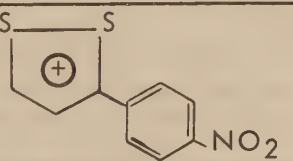
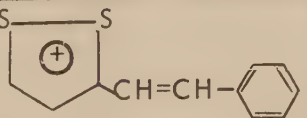
Dans le tableau 3, les cas les plus intéressants concernent les composés dissymétriquement substitués. Généralement, le calcul met en évidence une plus grande réactivité d'un site par rapport à l'autre. Cependant, pour les couples p-chlorophényle/phényle et p-méthylphényle/phényle, la différence est soit très peu marquée, soit nulle.

Les différences d'énergies obtenues dans le tableau 4, pour les composés diversement substitués, sont suffisamment marquées pour permettre de repérer le site d'attaque sans trop d'ambiguïté.

■■■■■■■■■■

Tableau 2

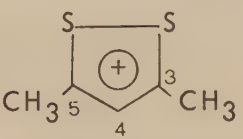
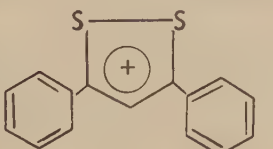
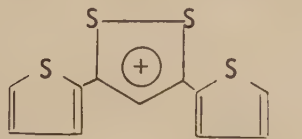
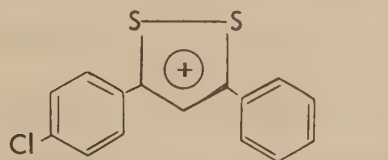
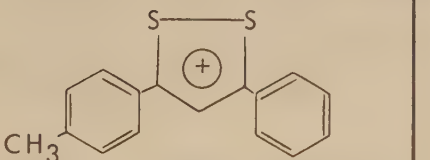
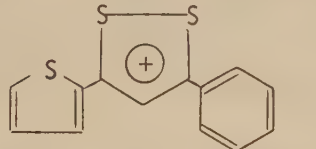
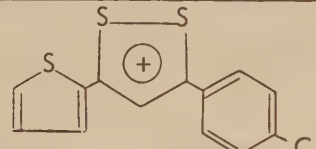
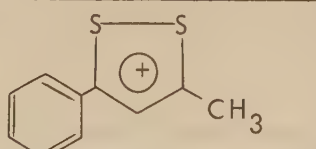
Cation dithiolylium monosubstitué

	5	4	3
	2,3769 3,3676	4,1953 3,2680	2,3590 3,6284
	2,4632 3,0678	3,8481 3,5068	2,6925 3,1054
	2,4681 3,0408	3,8422 3,5132	2,7003 3,3587
	2,4682 3,0558	3,8408 3,5163	2,7007 3,3568
	2,4676 3,0238	3,8517 3,4674	2,7006 3,3843
	2,3955 2,6118	3,7631 3,5595	2,6910 2,8398
	2,4315 3,0100	3,6459 3,6179	3,0077 3,0075
	2,4901 2,9912	3,7507 3,4352	2,8788 3,4194

Energies de localisation calculées selon Wheland pour une attaque nucléophile (1ère ligne) et une attaque électrophile (2e ligne).

Tableau 3

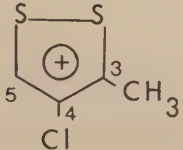
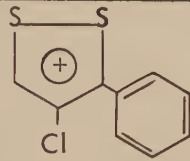
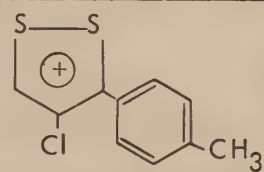
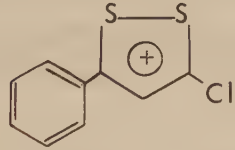
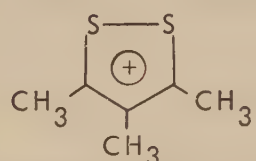
Cation dithiolylium disubstitué en 3 et 5

	5	4	3
	2,5465 3,3866	4,2457 3,2598	2,5465 3,3866
	2,8787 3,3149	4,2805 2,9810	2,5932 3,4261
	2,7581 3,3388	3,6838 3,3506	2,7581 3,3388
	3,0730 3,0567	3,3524 3,4944	3,0730 3,0567
	2,7671 3,3341	3,6773 3,3607	2,7638 3,3301
	2,7675 3,3632	3,6929 3,3190	2,7650 3,3081
	3,0057 3,2106	3,5189 3,4284	2,8425 3,1843
	3,0234 2,9192	-	2,8791 3,1054
	2,6756 3,4887	3,9530 3,3112	2,6213 3,2183

Energies de localisation calculées selon Wheland pour une attaque nucléophile (1ère ligne) et une attaque électrophile (2e ligne).

Tableau 4

Cation dithiolylium diversement substitué

	5	4	3
	2,3400 3,2669	4,4851 3,1659	2,2760 3,5368
	2,4307 3,0279	4,1483 3,3398	2,6719 3,3359
	2,4358 2,9912	4,1535 3,3022	2,6816 3,3626
	2,6901 3,3653	3,7329 3,4976	2,7930 2,9050
	2,6244 3,0815	4,1304 3,5308	2,6244 3,0815

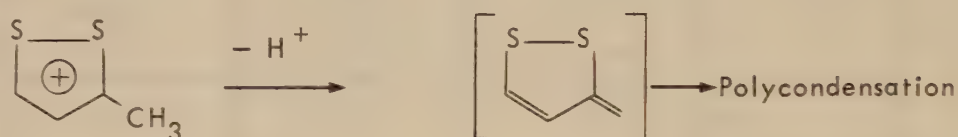
Energies de localisation calculées selon Wheland pour une attaque nucléophile (1ère ligne) et une attaque électrophile (2e ligne).

2.2 - Confrontation avec les résultats expérimentaux

2.2.1. Tableau 2

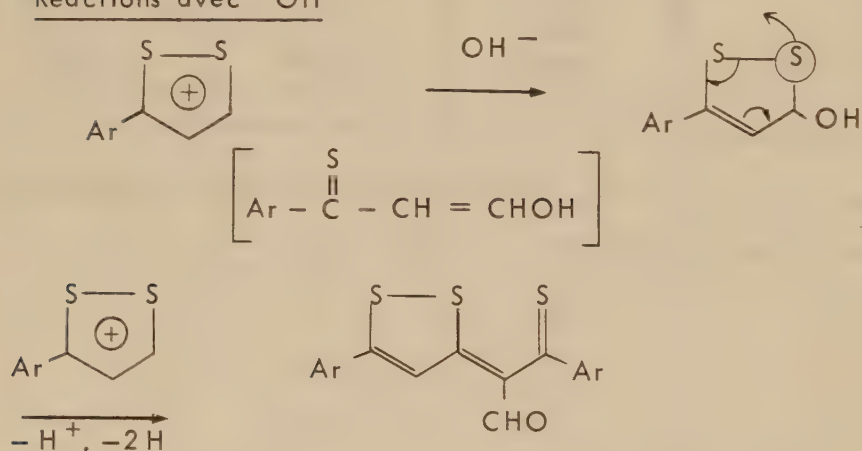
Nous ne pouvons faire état de résultats expérimentaux relatifs au cation méthyl-3 dithiolylium.

L'effet principal de tout réactif non acide sur ce cation consiste vraisemblablement en une déprotonation suivie de polycondensation du "dithiafulvène" résultant :



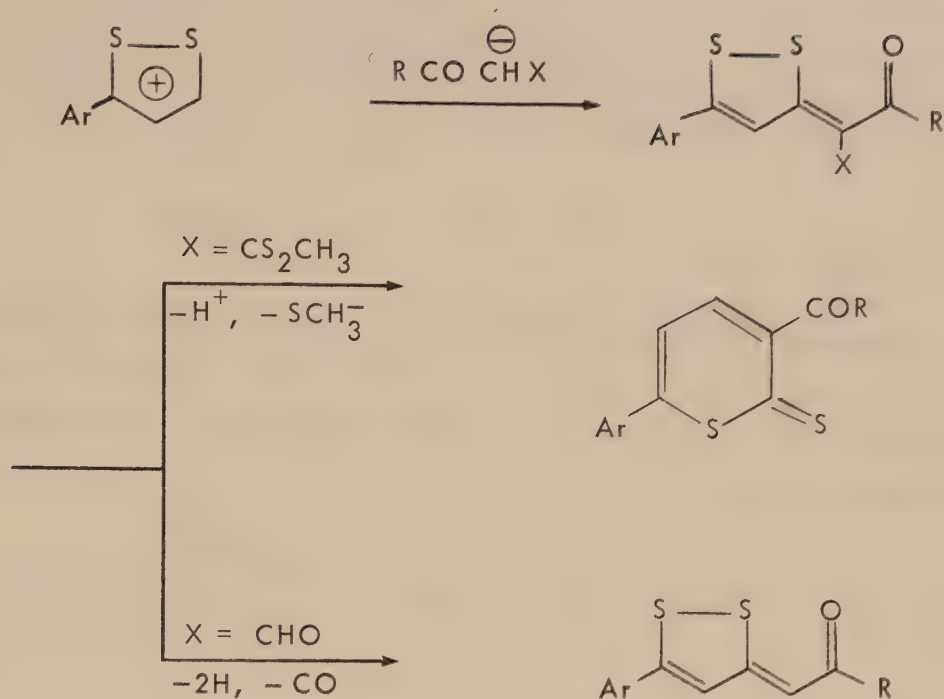
Lorsque le cation dithiolylium est monosubstitué par un groupement aromatique, dans la majeure partie des cas, l'expérience est en accord avec les prévisions des calculs. Les réactifs nucléophiles se portent sur le carbone 3 non substitué. Ceci a été vérifié au laboratoire dans le cas des anions hydroxydes, carbanions, des amines primaires et secondaires (*).

Réactions avec OH^-

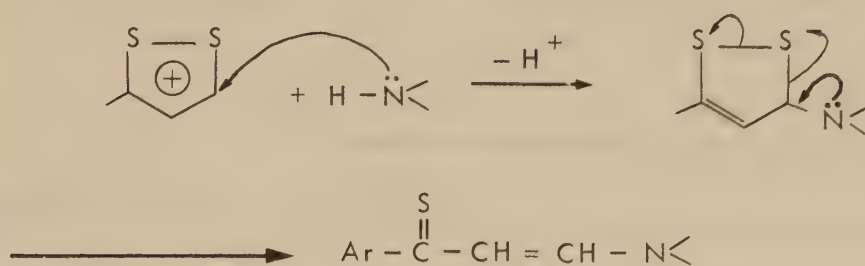


(*) La diméthylamine (37) et la phénylhydrazine pourraient faire exception à la règle mais il n'y a pas de preuve absolue de cette exception.

Réaction avec les carbanions



Réactions avec les amines



2.2.2. Tableau 3

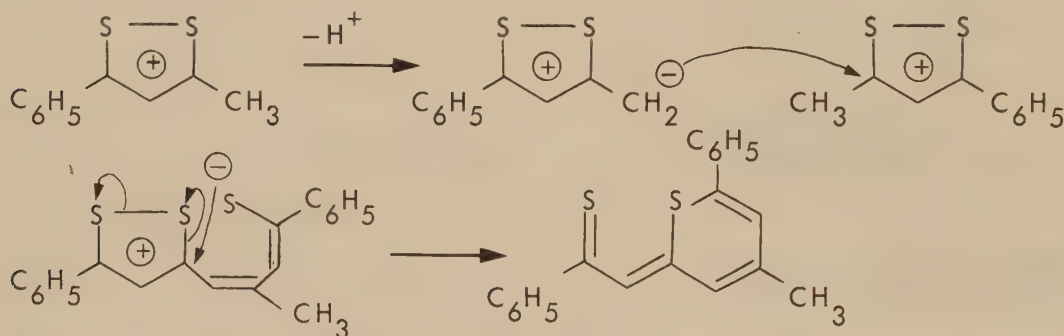
Distinguons plusieurs cas lorsque le cation dithiolylium est disubstitué en 3 et 5.

Lorsqu'il est symétriquement substitué, de nombreuses références montrent que les réactifs nucléophiles HO^- (38), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (46), NH_3 (32), amines (44), (46) se portent en 3 (ou en 5).

Lorsque le cation dithiolylium est substitué en 3 et 5 par des groupements méthyle et méthylthio, le calcul montre que l'attaque sur le carbone lié au méthyle est favorisé de 0,285 unité. Ceci est confirmé par l'expérience : les anions attaquent ce sel et conduisent, après ouverture du cycle dithiolique et perte d'un atome de soufre, à des vinylogues de dithiocarbamates (41) :

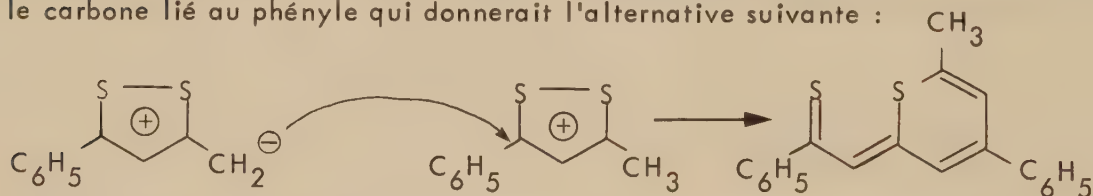


Le cation méthyl-3 phényl-5 dithiolylium a un comportement un peu particulier en raison de la facilité de sa déprotonation. Leaver (49) a proposé la structure thiopyrannylidène-thioacétophénone pour le composé résultant de la condensation du cation sur sa base conjuguée en milieu basique :

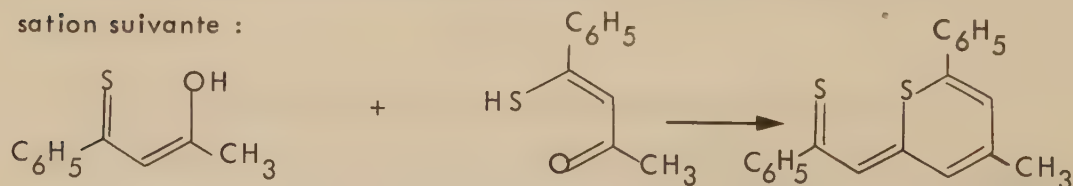


Il n'y a pas de preuve certaine de structure.

On pouvait donc envisager aussi bien une attaque de l'anion méthylène sur le carbone lié au phényle qui donnerait l'alternative suivante :



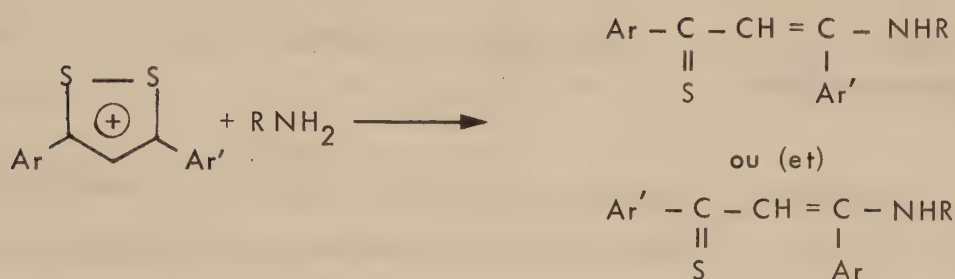
Afin de lever l'indétermination, au laboratoire, Bard (50) a effectué la condensation suivante :



Le composé finalement isolé est identique à celui résultant de la condensation bimoléculaire du sel de dithiolylium.

Sans constituer une preuve absolue de structure, cette synthèse montre en tout cas que les deux atomes de soufre sont introduits par des carbones porteurs directement liés aux groupements aromatiques Ar. Cette observation confirme l'attaque nucléophile du cation dithiolylium sur le carbone lié au méthyle, comme le laissaient prévoir les calculs.

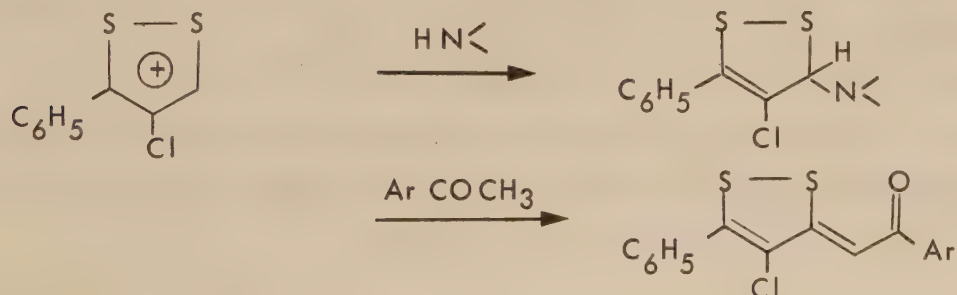
Par action de la p-toluidine sur les cations diaryl-3,5 dithiolylium, au laboratoire, Duguay (44) a montré que l'on obtenait, suivant la nature des substituants, soit un seul vinylogue de thioamide, soit le couple de vinylogues isomères :



Les calculs sont conformes aux résultats expérimentaux pour les couples de substituants phényle / thiényle - 2 et p-chlorophényle / thiényle - 2 : l'attaque est énergétiquement favorisée de 0,16 unité environ du côté des carbones liés au phényle ou au p-chlorophényle. Avec le couple phényle / p-chlorophényle, le calcul ne décèle pas de différence de réactivité entre les carbones 3 et 5 : l'expérience montre, par contre, une plus grande activité du côté du phényle.

2.2.3. Tableau 4

Nous avons montré que l'action de la pipéridine et de la morpholine sur le sel de chloro-4 phényle - 3 dithiolylium est conforme aux calculs. Nous avons montré aussi, en collaboration avec J. Bigneat (51) que les acétophénone, en milieu éthanolique, réagissent sur le perchlorate de chloro-4 phényle - 3 dithiolylium :



Le calcul prévoit l'attaque du cation chloro-3 phényl-5 dithiolylium sur le carbone lié au phényle. Expérimentalement, nous observons l'inverse



Il est vrai que la réaction infirmée ne serait énergétiquement favorisée que de l'ordre de 0,10 unité.

3 - LA REACTIVITE DES SELS DE DITHIOLYLUM D'APRES LE MODELE DE KLOPMAN (méthode CNDO/2)

Hordvick (34) a déterminé expérimentalement la géométrie du cation phényl-3 dithiole-1,2 ylium. Nous l'emploierons comme géométrie de base pour les sels étudiés. Cette géométrie nous a également servi pour tester la méthode ω utilisée (voir chapitre suivant). Le cycle phényle fait un angle de 27° par rapport au cycle dithiolique. Le calcul de réactivité est basé sur la méthode de Klopman (25) (Tableaux 9 à 12). Dans les tableaux 5 à 8 on trouvera les résultats du calcul CNDO/2 effectué pour divers cations dithiolylium.

Pour les diverses molécules envisagées, nous pouvons remarquer que les résultats sont conformes à ceux obtenus lorsqu'on utilise la méthode ω . On aboutit donc aux mêmes conclusions que précédemment.

Seuls les coefficients des orbitales atomiques appartenant aux orbitales π ont été utilisées étant donné que la méthode de Klopman a été proposée dans le cadre de l'approximation π . Nous verrons que l'application de la méthode de Klopman utilisant les coefficients des orbitales atomiques obtenues à partir des méthodes Hückel donnent de mauvais résultats. La paramétrisation des molécules chargées n'étant pas aisée en Hückel, nous lui avons préféré la méthode CNDO pour le calcul des énergies d'interactions de Klopman.

Pour les diverses molécules envisagées, nous pouvons remarquer que les résultats sont conformes à ceux obtenus lorsqu'on utilise la méthode ω . On aboutit donc aux mêmes conclusions que précédemment.

Tableaux 5, 6, 7 et 8

Aux tableaux 5 à 8 figure le diagramme des charges et des orbitales frontières de quelques sels de dithiole-1,2 ylium.

Le tableau se partage en cinq colonnes :

1ère colonne : les numéros des sites principaux

2ème colonne : les coefficients atomiques dans la plus haute orbitale π occupée

3ème colonne : les coefficients atomiques dans la plus basse orbitale π vacante

4ème colonne : densité électronique π

5ème colonne : charge nette $\sigma + \pi$

Pour les sels de dithiolylium substitués par un groupement aromatique (tableaux 5 et 6), les charges frontières les plus importantes se trouvent dans la plus basse orbitale vacante. Dans la BV le coefficient de l'atome 3 l'emporte sur celui de l'atome 1. Conformément à la théorie des charges frontières, l'atome 3 constitue un centre plus nucléophile que l'atome 1 ; quant à l'atome 2 dont la réactivité est moindre, ce serait un centre plutôt électrophile. On remarquera que dans ce cas précis, l'utilisation des charges totales π nous aurait donné des résultats inverses de ceux qui correspondent à l'observation expérimentales.

Pour les sels substitués par un groupement méthyle (tableaux 8 et 9), on constate le phénomène inverse puisque l'atome 1 est susceptible de subir une attaque nucléophile plus marquée que l'atome 3.

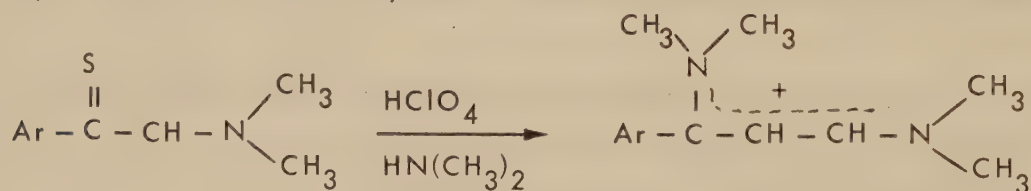
Les tableaux 9, 10, 11 et 12 reproduisent les résultats du calcul de l'énergie d'interaction des sels de dithiolylium opposés à des amines (réactifs nucléophiles) par la méthode de Klopman limitée aux termes frontaliers. Pour des attaques nucléophiles, on constate une plus grande réactivité du site 3 lorsque le substituant est aromatique (tableaux 10 et 11) alors que le site 1 est plus réactif pour les substituants aliphatiques

(tableaux 9 et 12). Les valeurs reproduites simulent l'attaque de l'azote sur les différents sites carbonés, l'amine se trouvant dans un plan parallèle situé à 3 Å du cycle dithiolique. L'atome d'azote est sur l'axe passant par le centre de gravité du triangle formé par les atomes 1, 2 et 3 et perpendiculaire à ce triangle. Les interactions secondaires n'étant pas prises en compte, la position des atomes restants de l'amine importe peu.

L'action des amines décrite au paragraphe 2-2 traduit bien les réactions s'effectuant sous contrôle orbitalaire. Or, on note sur les tableaux 5, 6, 7 et 8 que le carbone 1 possède la plus importante charge nette positive ($\sigma + \pi$).

Pour certaines amines aliphatiques très basiques telles que la diméthylamine, la frontière entre un contrôle orbitalaire et un contrôle par charge est floue, il faudra donc envisager en plus une attaque sur le carbone 1.

En effet, comme nous l'avons vu, une attaque sur le carbone 3 conduit à l'aminopropènethione qui peut réagir en milieu acide avec une mole de diméthylamine pour conduire au sel d'allylidène ammonium



Etant donné la modicité du rendement de la réaction ci-dessus, la formation du sel n'est vraisemblablement pas univoque. Le carbone 1, lié au substituant arylé, intervient probablement aussi comme site électrophile :

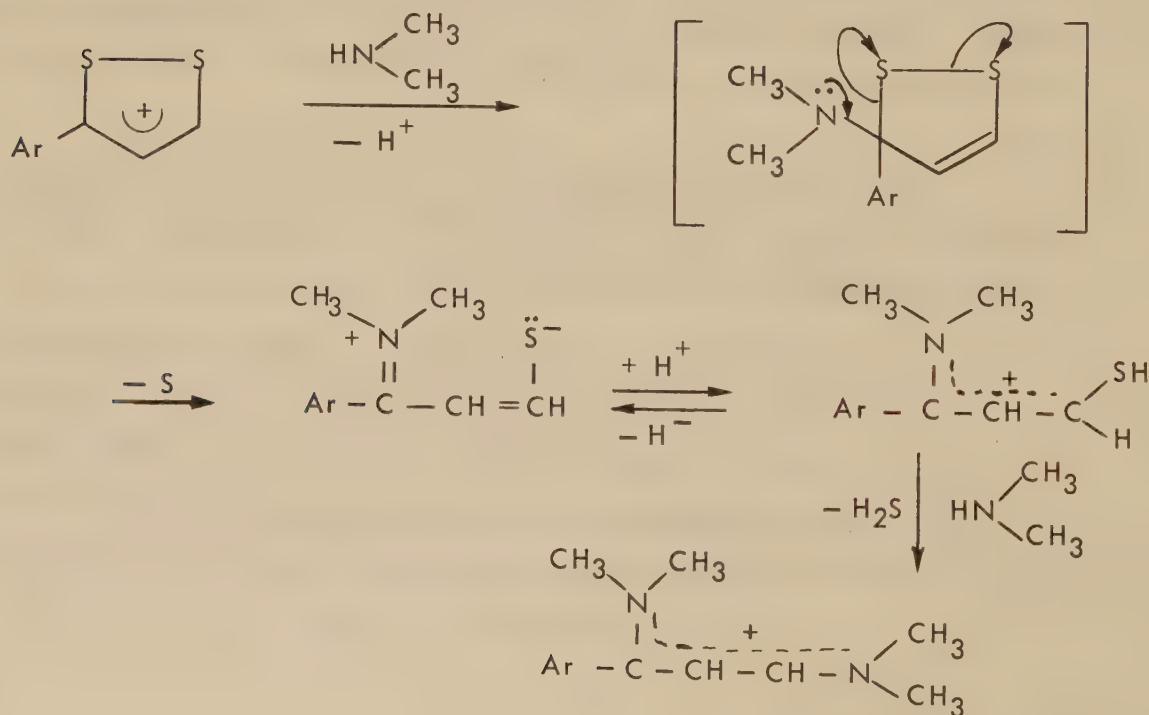
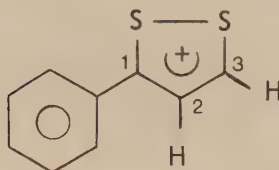


Tableau 5

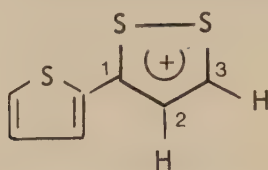
phényl-3 dithiole - 1,2 ylium



	HO	BV	q_{π}	charges nettes $\sigma + \pi$
	-0,6186	-0,2473		
1	-0,2064	0,4634	0,8178	0,1593
2	-0,2175	0,0589	0,9605	0,0596
3	+0,0776	-0,5015	0,8614	0,0394

La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

Tableau 6
(Thiényl-2)-3 dithiole-1,2 ylium

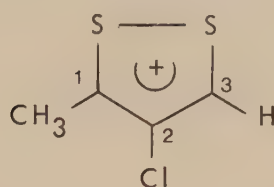


	HO	B V	q_{π}	charges nettes $\sigma + \pi$
	-0,6030	-0,2479		
1	0,1398	-0,4584	0,8143	0,1822
2	0,1963	-0,0553	0,9640	0,0612
3	0,0297	0,4917	0,8605	0,0378

La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

Tableau 7

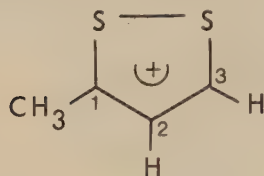
Chloro - 4 méthyl - 3 dithiole - 1,2 ylium



	HO	B V	q_{π}	charges nettes $\sigma + \pi$
	-0,6746	-0,2652		
1	-0,4269	0,5268	0,8229	0,1339
2	-0,2656	0,0178	0,9269	0,1165
3	0,0739	-0,4352	0,9212	0,0351

La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

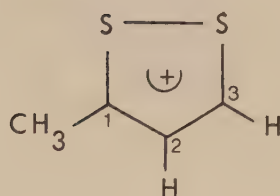
Tableau 8
méthyl - 3 dithiole-1,2 ylium



	HO	B V	q_{π}	charges nettes $\sigma + \pi$
	-0,6788	-0,2620		
1	0,4332	0,5304	0,8231	0,1259
2	0,2103	0,0117	0,9351	0,0661
3	-0,2196	- 0,4344	0,9162	0,0363

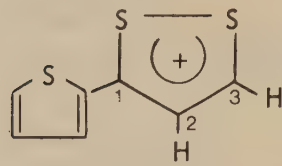
La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

Tableau 9



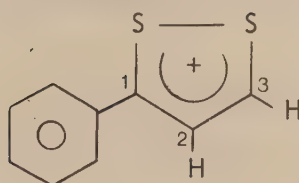
ΔE en Kcal/mole	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
Aniline $E'_{BV} - E_{HO} = 516,4333$ $E_{BV} - E'_{HO} = 128,8259$	0,0789	0,00024	0,0526
Méthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 607,2327$ $E_{BV} - E'_{HO} = 164,9072$	0,5204	0,00233	0,3454
Diméthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 601,2714$ $E_{BV} - E'_{HO} = 147,8392$	0,5158	0,00144	0,3439
Pipéridine $E'_{BV} - E_{HO} = 584,3917$ $E_{BV} - E'_{HO} = 132,8419$	0,5594	0,00135	0,3733

Tableau 10



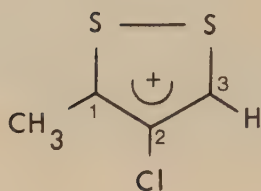
ΔE en Kcal/mole	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
Aniline $E'_{BV} - E_{HO} = 468,8687$ $E_{BV} - E'_{HO} = 137,6737$	0,05465	0,00098	0,06277
Méthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 565,9431$ $E_{BV} - E'_{HO} = 174,1315$	0,3268	0,0072	0,4164
Diméthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 553,7069$ $E_{BV} - E'_{HO} = 156,6870$	0,3607	0,00636	0,41417
Pipéridine $E'_{BV} - E_{HO} = 536,8271$ $E_{BV} - E'_{HO} = 142,1917$	0,3877	0,00666	0,4455

Tableau 11



ΔE en Kcal/mole	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
Aniline $E'_{BV} - E_{HO} = 478,6577$ $E_{BV} - E'_{HO} = 138,0502$	0,0558	0,00113	0,0651
Méthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 569,4571$ $E_{BV} - E'_{HO} = 174,1315$	0,3720	0,00834	0,4334
Diméthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 553,7069$ $E_{BV} - E'_{HO} = 157,0365$	0,3682	0,00731	0,4299
Pipéridine $E'_{BV} - E_{HO} = 546,6162$ $E_{BV} - E'_{HO} = 142,0662$	0,3971	0,00763	0,4639

Tableau 12



ΔE en Kcal/mole	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
Aniline $E'_{BV} - E_{HO} = 513,7978$ $E_{BV} - E'_{HO} = 126,8179$	0,0790	0,00041	0,05340
Méthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 610,8722$ $E_{BV} - E'_{HO} = 162,8992$	0,5194	0,00388	0,3489
Diméthylamine $E'_{BV} - E_{HO} = 598,6359$ $E_{BV} - E'_{HO} = 145,8312$	0,5157	0,00249	0,3487
Pipéridine $E'_{BV} - E_{HO} = 581,7561$ $E_{BV} - E'_{HO} = 130,8340$	0,5602	0,00237	0,3794

4 - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA REACTIVITE DES SELS DE DITHIOLYLIIUM

Quelles que soient les méthodes de calcul utilisées, on constate que dans la plus basse orbitale vacante (BV), les signes des orbitales atomiques concernant les centres 1 et 3 sont toujours opposés et ceci, indépendamment des substituants en 1, 2 ou 3.

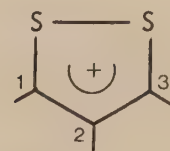


Fig. 1

Pour le composé le plus simple de la série (tous les substituants sont H), la BV est antisymétrique, ce qui se traduit par un coefficient nul pour l'atome de carbone central.

4.1 - Influence des paramètres atomiques et de liaison du soufre sur les coefficients des orbitales atomiques.

Sur le tableau 13 figurent les résultats obtenus lorsqu'on modifie les paramètres atomiques du soufre δ_s ainsi que les différents paramètres de liaison p_{S-S} et p_{C-S} . Les résultats relatés ici proviennent d'un calcul Hückel simple.

Les modifications les plus importantes effectent surtout la plus haute orbitale occupée, ainsi que l'énergie électronique π totale. La plus basse orbitale vacante conserve non seulement sa symétrie mais de plus les changements au niveau des coefficients des orbitales atomiques sont faibles. Or, puisque seul le comportement de ces sels vis à vis des réactifs nucléophiles nous intéresse, nous ne nous préoccupons que de ce qui se passe au niveau de la plus basse orbitale vacante. Puisque les modifications des paramètres du soufre affectent si peu la BV, on est tenté de faire abstraction des deux atomes de soufre pour ne plus étudier que le cation allyle restant (fig. 2).

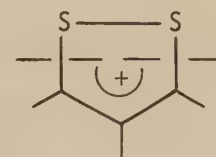
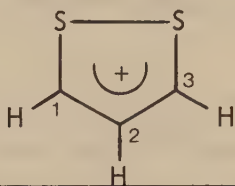


Fig. 2

Les paramètres Hückel retenus pour l'étude générale des sels de dithiolium sont ceux de la dernière ligne du tableau 13. A ces valeurs correspondent l'énergie totale π la plus stable et la répartition de charge totale π la plus cohérente avec celles obtenues en CNDO/2. Seule la charge totale q_s a été reportée sur le tableau 13. Tous les autres paramètres sont ceux proposés par Streitwieser (12).

Tableau 13

Influence des paramètres du soufre sur les coefficients des orbitales atomiques.



δ_S	P_{S-S}	P_{C-S}	n^{os} atomes	O. A. HO	O. A. BV	q_S	Energie π totale ($-\beta_0$)
0	0,5	0,8	1 2 3	- 0,0957 - 0,5145 - 0,0957	- 0,4188 0,0000 0,4188	1,27	- 5,3296
1	1	0,8	1 2 3	0,5000 0,0000 - 0,5000	- 0,5000 0,0000 0,5000	1,47	- 8,6167
1	1	0,5	1 2 3	0,5000 0,000 - 0,5000	- 0,5000 0,0000 0,5000	1,48	- 7,9017
1,1	1	0,5	1 2 3	0,4744 0,0000 - 0,4744	- 0,5242 0,0000 0,5242	1,53	- 8,2047
1,1	0,8	0,5	1 2 3	0,4220 0,0000 - 0,4220	- 0,5673 0,0000 0,5673	1,63	- 8,0480
1,1	0,8	0,8	1 2 3	0,4515 0,0000 - 0,4515	- 0,5441 0,0000 0,5441	1,56	- 8,7501
1,1	1	0,8	1 2 3	0,4841 0,0000 - 0,4841	- 0,5153 0,0000 0,5153	1,50	- 8,9146

4.2 - Comparaison de la réactivité des cations dithiolylium et allyle vis à vis des agents nucléophiles.

Sur les tableaux 14 et 15 figurent les résultats des calculs Hückel où sont mis en parallèle les résultats obtenus pour les sels de dithiolylium et les cations allyle.

On peut constater :

1°) Que le niveau orbitalaire le moins perturbé lorsque l'on passe du cation allyle au sel de dithiolylium est la plus basse orbitale vacante.

— La symétrie est conservée.

— La valeur absolue des coefficients atomiques du centre 1 comparé au centre 3 est généralement bien reproduite lorsque l'on passe du cation allyle au cation dithiolylium.

2°) Indépendamment de la nature et de la position du substituant, il s'avère que le coefficient de l'orbitale atomique du carbone central est soit nul, soit très faible.

3°) Si l'on s'en tient aux charges frontières de Fukui, la réactivité des centres 1 et 3 est beaucoup plus différenciée pour les sels de dithiolylium que pour les cations allyle.

En conséquence, le simple examen de la plus basse orbitale vacante, la conservation de la symétrie et la variation parallèle des valeurs des orbitales atomiques nous amène à penser que le cation dithiolylium se comporte comme le cation allyle pour lequel les deux doublets du soufre agissant comme perturbateurs ne feraient que modifier l'énergie des orbitales concernées (115).

Le diagramme ci-contre représente l'interaction entre les orbitales non liantes du soufre avec les orbitales vacantes du cation allyle.

Le calcul théorique de la réactivité effectué d'abord en utilisant les charges frontières de Fukui, puis en calculant l'énergie

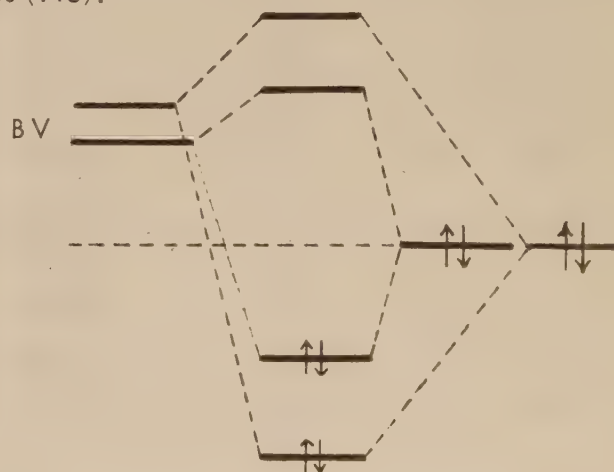
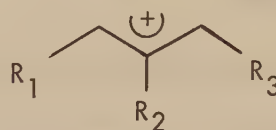
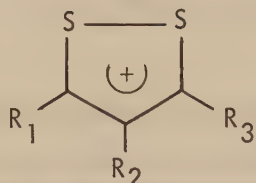


Fig. 3

Tableau 14

Coefficients des O.A. comparés des sels de dithiolylium et cations allyle (HMO)

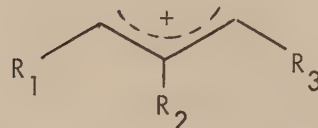
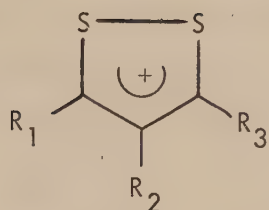
Sels monosubstitués



R	Atomes	H O	B V	H O	B V
$R_1 \cong R_2 = R_3 = H$	1	0,4841	- 0,5153	0,5000	- 0,7071
	2	0,0000	0,0000	0,7071	0,0000
	3	- 0,4841	0,5153	0,5000	0,7071
$R_1 = CH_3$	1	- 0,4788	- 0,4791	0,3285	- 0,6684
	2	- 0,2353	- 0,1213	0,6988	- 0,1441
	3	0,3126	0,5817	0,5535	0,6981
$R_1 = C_6H_5$	1	0,3784	- 0,4156	0,0000	- 0,6192
	2	0,2175	0,1300	- 0,0193	0,0000
	3	- 0,2319	0,3371	- 0,0193	0,6192
$R_1 = p-CH_3-C_6H_4$	1	0,3084	- 0,4396	- 0,0972	- 0,6142
	2	0,2359	0,1057	0,3300	0,0208
	3	- 0,1674	0,3721	0,3822	0,6149
$R_1 = p-CH_3OC_6H_4$	1	0,3012	- 0,4183	0,1038	- 0,6128
	2	0,2231	0,1248	- 0,2702	- 0,0084
	3	- 0,1657	0,3421	- 0,3270	0,6129
$R_2 = Cl$	1	0,4841	- 0,5153	0,4599	- 0,7071
	2	0,0000	0,0000	0,6368	0,0000
	3	- 0,4841	0,5153	0,4599	0,7071
$R_2 = C_6H_5$	1	- 0,3156	0,5153	0,3199	0,7071
	2	- 0,3803	0,0000	0,2672	0,0000
	3	- 0,3156	- 0,5153	0,3199	- 0,7071
$R_2 = CH_3$	1	0,4321	- 0,5153	0,5063	- 0,7071
	2	0,5877	0,0000	0,5528	0,0000
	3	0,4326	0,5153	0,5063	0,7071

Coefficients des O.A. comparés des sels de dithiolylium et cations allyle (HMO)

Sels diversement substitués



R	Atomes	HO	BV	HO	BV
$R_1 = C_6H_5$ $R_3 = CH_3$	1	0,3376	- 0,4203	0,1343	- 0,6047
	2	0,0173	0,2157	0,5064	0,1556
	3	- 0,3267	0,2822	0,3253	0,5800
$R_1 = CH_3$ $R_3 = SCH_3$	1	- 0,0901	- 0,5774	- 0,5071	- 0,5655
	2	- 0,3094	0,1182	- 0,3592	0,2074
	3	0,1362	0,4505	0,4239	0,4110
$R_1 = CH_3$ $R_2 = Cl$	1	0,4687	- 0,4669	0,3090	- 0,6593
	2	0,2160	- 0,1257	0,6530	0,1440
	3	- 0,3317	0,5910	0,4835	0,7070
$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = Cl$	1	0,3710	- 0,4223	0,0000	- 0,6192
	2	0,2027	0,1346	0,0000	0,0000
	3	- 0,2498	0,3227	0,0000	0,6192
$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = CH_3$	1	0,4325	- 0,3981	0,1603	- 0,6192
	2	0,3530	0,1179	0,4574	0,0000
	3	- 0,0144	0,3720	0,5265	0,6192

d'interaction de Klopman ($\Delta E/\beta^2$) utilisant comme agents nucléophiles l'aniline puis la méthylamine conduit à favoriser les sites d'attaques inverses de ceux observés pour l'énergie de polarisation de Wheland obtenue sur les sels de dithiolylium, et ceci, qu'il s'agisse des sels de dithiolylium ou des cations allyle. En reprenant les coefficients obtenus en utilisant la méthode ω on aboutit toujours aux mêmes conclusions dans l'un ou l'autre cas. Nous avons repris le calcul de l'énergie de Wheland pour les cations allyle (Tableaux 16 et 17) et là, non seulement les résultats concordent avec ceux des sels de dithiolylium mais de plus sont en bon accord avec l'observation expérimentale. Il semble qu'en ce qui concerne les méthodes à électrons indépendants utilisées ici, les méthodes statiques soient moins adaptées à l'étude de la réactivité, puisque, comme nous l'avons vu, CND O/2 donnait de bons résultats.

En ce qui nous concerne ici, étant donné l'étonnante régularité observée aussi bien pour les sels de dithiolylium que pour les cations allyle, nous avons peut-être affaire à des chemins réactionnels "croisés", auquel cas, seule la méthode dynamique nous fournirait de bons résultats. La figure ci-dessous illustre le cas des cations allyle et dithiolique substitués en 1 et 3 par C_6H_5 et CH_3 respectivement mais on peut généraliser sans difficulté pour tous les autres composés.

- (1) attaque nucléophile sur le site 1
- (3) attaque nucléophile sur le site 3

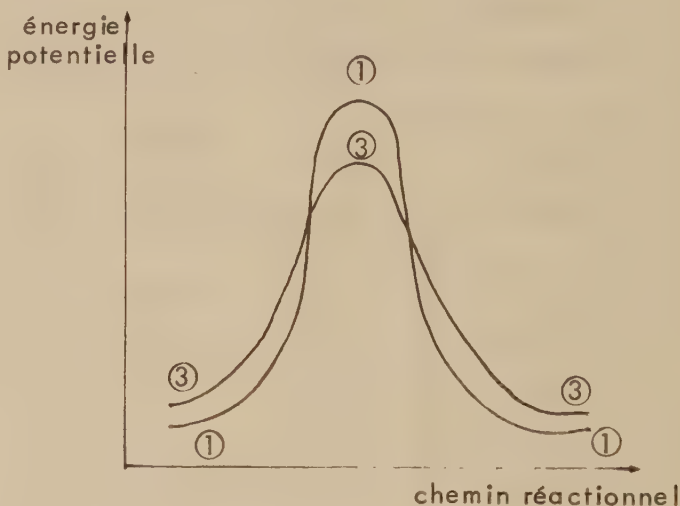
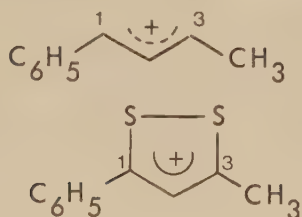


Fig. 4

Etant donné que l'atome central possède un coefficient presque nul dans la BV, on peut déjà écarter l'éventualité d'une attaque nucléophile en 2 mais toute substitution en 2 ne modifie pas la réactivité (tableaux 14 et 15).

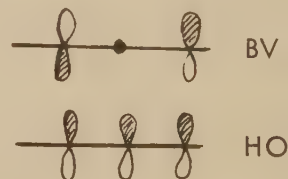
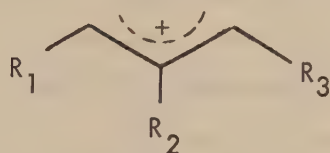


Fig. 5

Réactivité des cations allyle selon le modèle de Wheland (ω^*)

Sels monosubstitués

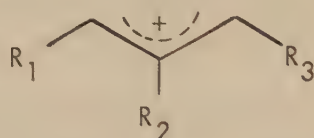


R	Atomes	HO	BV	$ \Delta E /\beta_0$ électrophile	$ \Delta E /\beta_0$ nucléophile
$R_1 = R_2 = R_3 = H$	1	0,4803	- 0,7071	4,345	1,172
	2	0,7338	0,0000	3,723	4,345
	3	0,4803	0,7071	4,345	1,172
$R_2 = CH_3$	1	0,2431	- 0,6955	4,965	1,411
	2	0,6777	- 0,0876	3,433	4,273
	3	0,5007	0,6755	4,097	1,472
$R_1 = C_6H_5$	1	0,0000	- 0,6473	3,790	1,639
	2	0,0000	- 0,0094	3,613	4,044
	3	0,0000	0,5985	3,266	1,439
$R_1 = p-CH_3C_6H_4$	1	0,2064	- 0,6358	3,426	1,690
	2	- 0,2367	- 0,0160	3,592	3,999
	3	- 0,3272	0,5828	3,048	1,478
$R_1 = p-CH_3OC_6H_4$	1	- 0,2469	- 0,6173	2,912	1,759
	2	0,1536	- 0,0175	3,621	3,958
	3	0,2879	0,5609	2,730	1,530
$R_2 = Cl$	1	- 0,2856	- 0,7071	4,054	1,149
	2	- 0,3480	0,0000	3,559	4,627
	3	- 0,2856	0,7071	4,054	1,149
$R_2 = C_6H_5$	1	0,0000	- 0,7071	2,408	1,118
	2	0,0000	0,0000	3,802	4,689
	3	0,0000	0,7071	2,408	1,118
$R_2 = CH_3$	1	0,4568	- 0,7071	3,634	1,154
	2	0,5505	0,0000	4,094	4,138
	3	0,4568	0,7071	3,634	1,154

Tableau 17

Réactivité des cations allyle selon le modèle de Wheland (ω^*)

Sels diversement substitués



R	Atomes	HO	BV	$ \Delta E /\beta_0$ électrophile	$ \Delta E /\beta_0$ nucléophile
$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3 = \text{CH}_3$	1	0,0759	- 0,6336	3,956	1,837
	2	- 0,3191	0,0820	3,229	4,034
	3	- 0,2551	0,6055	3,659	1,554
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_3 = \text{SCH}_3$	1	- 0,3293	- 0,5839	3,742	1,579
	2	- 0,4312	- 0,0770	2,901	4,372
	3	0,1568	0,6460	3,267	2,364
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$	1	- 0,1986	- 0,6907	4,612	1,402
	2	- 0,4106	- 0,0886	3,277	4,563
	3	- 0,3564	0,6800	3,943	1,436
$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$	1	0,0000	- 0,6469	3,767	1,610
	2	0,0000	- 0,0083	3,433	4,325
	3	0,0000	0,6000	3,236	1,398
$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	1	0,0000	- 0,6473	3,743	1,634
	2	0,0000	- 0,0104	3,990	3,824
	3	0,0000	0,5952	2,895	1,410
$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3 = \text{SCH}_3$	1	- 0,1720	- 0,5728	3,667	1,778
	2	- 0,3918	0,0105	3,104	4,141
	3	0,0005	0,5810	3,345	2,304

4.3 - Conclusion

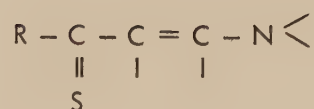
Les calculs théoriques effectués sur les sels de dithiolylium montrent que ces derniers réagissent vis à vis des agents nucléophiles comme les cations allyle. Entrant ainsi dans le cadre général de la réactivité des cations allyle, il sera possible, sans calcul, de prévoir leur réactivité.

■■■■■■■■

CHAPITRE III

LA REACTIVITE DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES

1 - HISTORIQUE



Les vinylogues de thioamides ont été isolés pour la première fois, en 1964, par H. Quiniou et N. Lozac'h (39). Depuis, une partie importante de l'activité du laboratoire a été axée sur la synthèse et la recherche des propriétés de ces composés (38 à 45).

Comme autres contributions à l'étude des vinylogues de thioamides, citons les travaux de Leaver et coll. (46), Dabrowski et Kamienska-Trela (47), Mc Kinnon et Roback' (48).

2 - CALCUL DE L'ENERGIE DE LOCALISATION DE WHELAND UTILISANT L'APPROXIMATION "OMEGA"

2.1 - Résultats des calculs

Les calculs des énergies de localisation de Wheland ont été effectués comme habituellement.

Tableau 1 - A - Amino-3 phényl-1 propène-2 thione-1

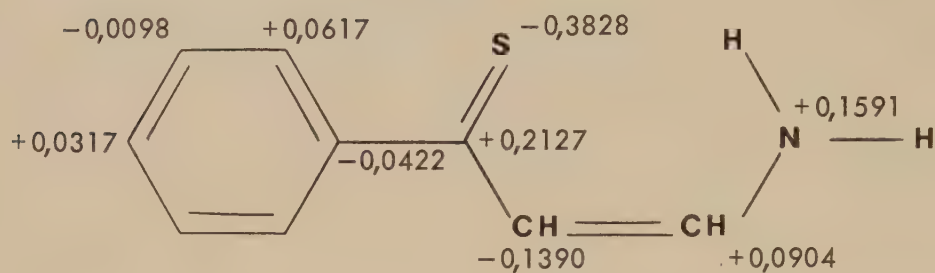


Tableau 2 - B - Anilio-3 phényl-1 propène-2 thione-1

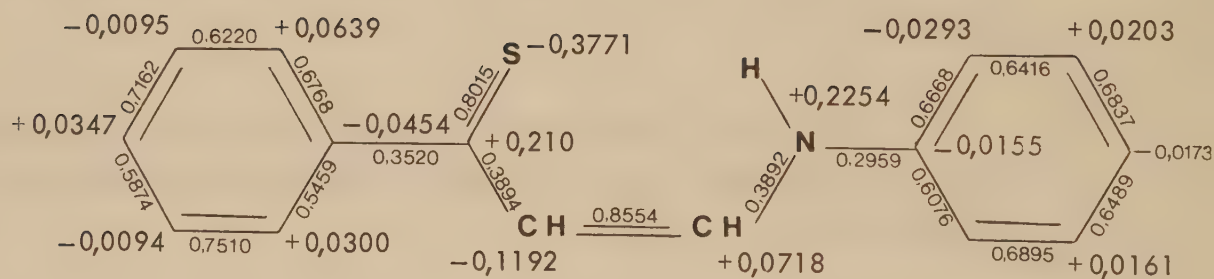


Tableau 3
Réactivité des vinylogues de thioamides en méthode ω

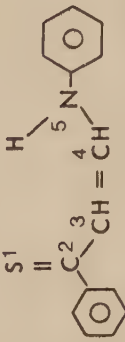
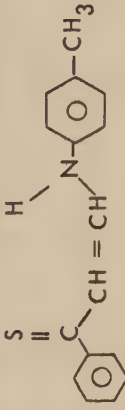
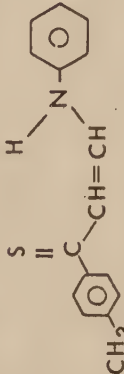
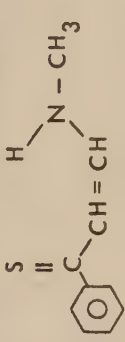
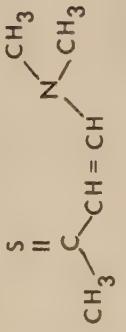
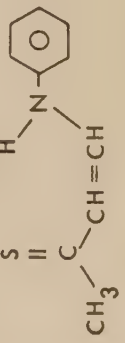
	1	2	3	4	5
	E	N	E	E	E
	1,826	2,801	3,000	2,920	0,505
	1,818	2,800	2,978	2,925	0,498
	1,808	2,792	3,004	2,911	0,501
	1,771	2,802	2,899	2,922	0,333
	1,809	2,808	2,993	2,924	0,307
	1,702	2,653	2,925	2,893	0,337
	1,702	2,645	3,028	2,887	0,510

Tableau 4

Réactivité des sels de N-(méthylthio-3 allylidène) diméthylammonium

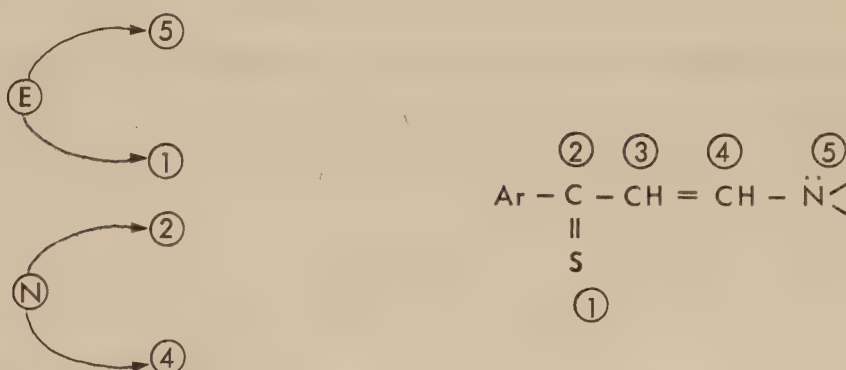
	1	2	3	4	5
	E 0,485	N 2,455	E 2,585	N 2,580	E 0,994
	E 0,511	N 2,480	E 2,556	N 2,427	E 1,100
	E 0,501	N 2,512	E 2,552	N 2,554	E 1,028

Le procédé ω^* sert à optimiser les paramètres atomiques à partir desquels les énergies de polarisation sont calculées par un procédé Hückel simple.

Les tableaux 1 et 2 nous donnent des exemples de répartition des charges électroniques π nettes sur les atomes. Le tableau 3 n'explicite que les énergies de polarisation les plus probables :

- N : énergie de polarisation pour une attaque nucléophile
- E : énergie de polarisation pour une attaque électrophile

Etant donné les difficultés de paramétrisation en méthode Hückel lorsqu'on se trouve en présence d'hétéroatomes, nous avons retenu la méthode de Wheland de préférence aux méthodes de type statiques (charges π , orbitales frontières etc...). L'examen du tableau 3 permet de prévoir les attaques électrophiles dans l'ordre suivant : 5, 1, 3, 4, 2 et naturellement les attaques nucléophiles dans l'ordre inverse. Cependant, hormis la position ②, il semble que tous les autres sites aient tendance à subir des attaques électrophiles. Mais le site le plus électrophile après le site ② est quand même le site ④. On peut résumer ces observations dans le schéma ci-dessous :



2.2 - Interprétation et confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux

On pouvait s'attendre à certaines discordances entre les calculs et les résultats expérimentaux. La méthode de calcul utilisée, comme toutes les méthodes de type Hückel, est moins adaptée à l'étude des molécules comportant des hétéroatomes, soufre et azote en l'occurrence. Ainsi, les deux électrons non liants de l'azote sont assimilés à des électrons π , ce qui revient à surestimer en quelque sorte la densité

de charge π de l'azote. C'est un problème qui ne se posait pas dans le cas des sels de dithiolylium pour lesquels on ne se référait qu'aux centres carbonés.

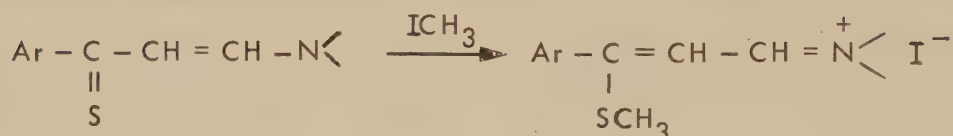
Le calcul prévoit l'azote comme premier centre d'attaque électrophile : expérimentalement, les chercheurs du laboratoire ne l'ont pas observé. Signalons néanmoins qu'à basse température, ceci est vérifié pour les énamines, mais la faible solubilité de nos composés gêne les essais au-dessous de la température ambiante.

La concordance entre la prévision théorique et les résultats expérimentaux est tout à fait satisfaisante pour les sites ①, ② et ④.

2.2.1. Réactions électrophiles sur le soufre en ①

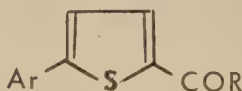
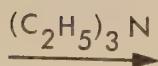
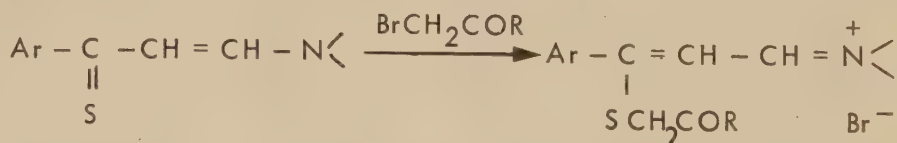
Alkylation

F. Clesse (52) a obtenu des S - méthylations :



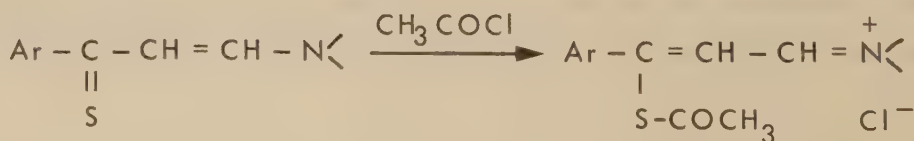
Il faut signaler qu'avec le sulfate de méthyle comme agent de méthylation on obtient un mélange de sel de dithiolylium et d'aminopropènethione de départ.

J.C. Meslin (53) a condensé des bromométhylcétones sur les vinylogues de thioamides : le sel d'iminium instable évolue vers la formation d'un acyl-2 thio-phène en présence de triéthylamine :

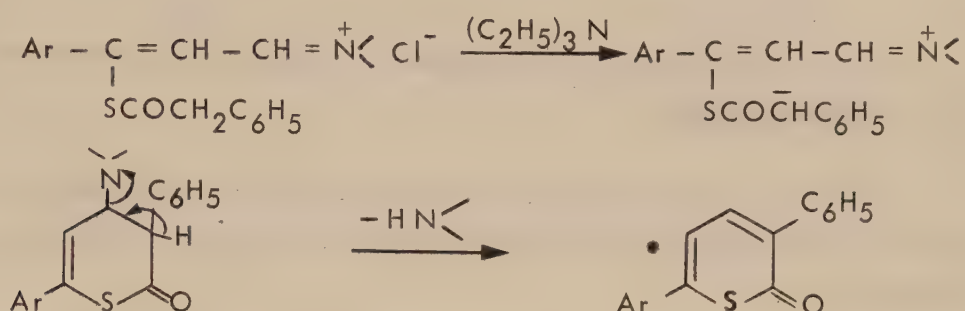


Acylation

L'acylation s'effectue également sur le soufre et conduit à un chlorure d'iminium instable :

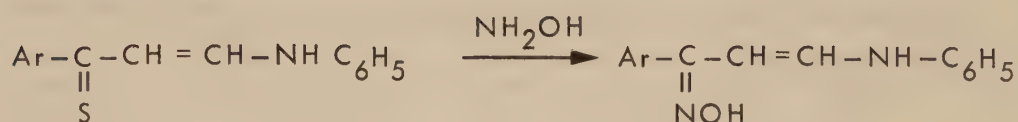


Le chlorure de l'acide phénylacétique donne une réaction analogue. Par addition de triéthylamine, le chlorure d'iminium évolue vers la formation d'une thio-pyrannone :



2.2.2. Réactions nucléophiles sur le carbone 2 (C de C=S)

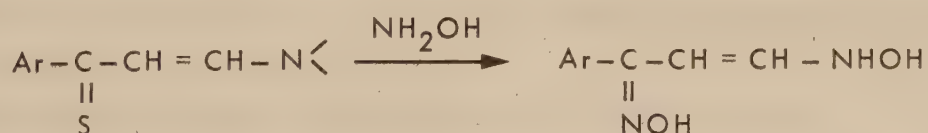
Oximation



Lorsque le vinylogue de thioamide dérive d'une amine aromatique, on obtient sélectivement l'oximation de la fonction thiocarbonylée.

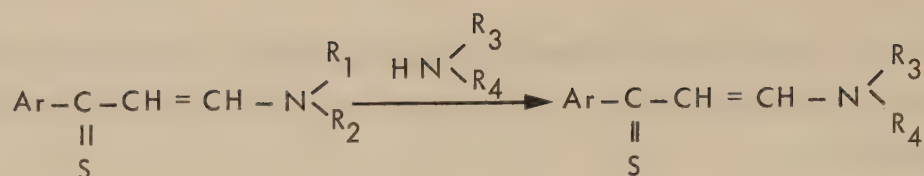
Notons que si l'on utilise deux moles de chlorhydrate d'hydroxylamine pour une mole d'aminopropènethione on transamine en même temps l'énamine : on obtient une dioxime.

Dans le cas de vinylogues de thioamides dérivés d'alkylamines, l'oximation est accompagnée de transamination par l'hydroxylamine :



2.2.3. Cas du carbone 4 (C de C-N)

Les transaminations ont été étudiées au laboratoire par J. Bigneat (55), F. Reliquet-Clesse et A. Reliquet (54), (74)



Un certain nombre de vinylogues de thioamides se prêtent bien à des réactions de transamination.

Les arylamines provoquent des transaminations généralisées : elles se substituent aux alkylamines et s'échangent facilement entre elles dans les arylaminopropènethiones.

On serait tenté d'interpréter les transaminations comme résultant de l'attaque nucléophile du carbone 4. Dans cette hypothèse, il est surprenant que ce soient les arylamines qui s'échangent entre elles et chassent aussi les alkylamines. Les diagrammes orbitaux des amines (Appendice II) font apparaître, lorsqu'on examine les charges frontières de Fukui, une réactivité beaucoup plus grande des alkylamines par rapport aux arylamines.

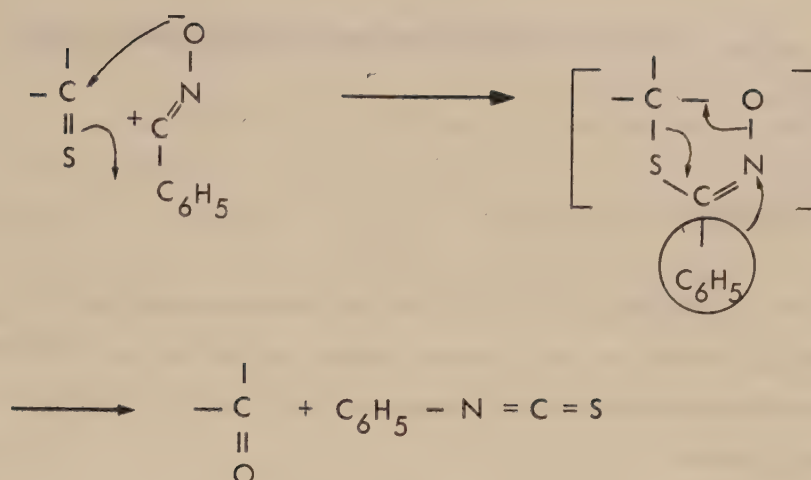
La méthode C N D O nous permettra d'avancer qu'il s'agit vraisemblablement d'une réaction d'addition 1-4. En cela, les conclusions diffèrent de celles découlant des seuls calculs d'énergie de localisation selon Wheland.

2.2.4. Réactions électrophiles et nucléophiles : réactions d'addition

Les vinylogues de thioamides se comportent comme des dipolarophiles à l'égard d'un certain nombre de réactifs et donnent des réactions d'addition 1-2 ou 1-4.

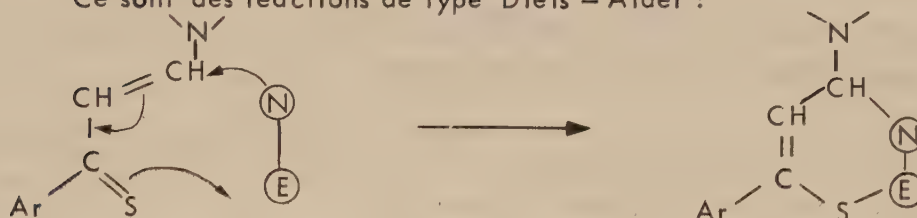
Addition 1-2 (50)

L'oxyde de benzonitrile convertit les vinylogues de thioamides en vinylogues d'amides, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un dérivé cyclique :



Addition 1 - 4

Ce sont des réactions de type Diels - Alder :



Elles seront envisagées plus loin au moyen du calcul CNDO/2.

Nous verrons qu'il est probable que les additions 1-4 débutent par une attaque du soufre. Dans ce cas, la structure de l'intermédiaire obtenu est proche de la structure des sels de N-(méthylthio-3 allylidène)diméthylammonium (Tableau 4). On remarque que l'énergie de polarisation pour une attaque nucléophile en position 4 devient comparable à celle obtenue pour une attaque nucléophile en 2.

L'action de l'oxyde de benzonitrile peut se comprendre dans la mesure où la probabilité de fermeture d'un cycle à cinq chaînons est plus grande que celle d'un intermédiaire à sept chaînons.

3 - CALCULS DANS LE CADRE DE L'APPROXIMATION CNDO/2

Les vinylogues de thioamides comportent dans leur formulation des hétéroatomes et nous avons vu combien il était difficile de les paramétriser en méthode empirique et combien il était hasardeux d'interpréter les résultats sans précaution.

La version CNDO/2 utilisée est celle dans laquelle on fait intervenir les cinq orbitales d du soufre.

3.1 - Choix des géométries (56, 57)

A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant les vinylogues de thioamides. Nous avons essayé de déduire les distances interatomiques à partir d'indices de liaison fournis par des calculs "OMEGA" effectués sur ces mêmes composés.

Pour les liaisons C-C, nous avons employé la formule de Julg (58).

$$d_{C_1 - C_2} = 1,52 - 0,19 P_{C_1 C_2}$$

$d_{C_1 - C_2}$ est la distance entre les atomes C_1 et C_2

$P_{C_1 C_2}$ est l'indice de liaison entre les atomes C_1 et C_2 .

Les longueurs des liaisons C-O et C-N ont été évaluées à partir des relations proposées par Nishimoto et Forster (59).

$$d_{C-O} = 1,41 - 0,18 P_{C-O}$$

$$d_{C-N} = 1,451 - 0,180 P_{C-N}$$

Pour toutes les liaisons faisant intervenir un atome de la troisième période, nous avons appliqué la formule de Coulson (60) :

$$d_{C-S} = s - \frac{s - d}{1 - k \left[\frac{1 - P_{C-S}}{P_{C-S}} \right]}$$

s : simple liaison C-S = 1,81 Å

d : double liaison C=S = 1,60 Å

k = 0,76

La méthode utilisée et les formules ont été éprouvées sur l'ion phényl-3 dithiole-1,2 ylium dont la géométrie a été déterminée expérimentalement par Hordvick et coll. (61).

Les résultats sont reproduits sur le tableau 5.

Le cycle phényle est très distordu, ce qui se traduit par une distance interatomique incroyablement courte pour la liaison 6-1. Il est normal qu'on ne retrouve pas cette distorsion en Hückel. Mais on peut affirmer généralement que les valeurs des distances interatomiques ainsi obtenues sont compatibles avec la marge d'incertitude expérimentale.

Le plan du cycle du groupement phényle fait un angle de 27° avec le cycle dithiolique.

L'énergie totale π minimum a été obtenue pour $\theta = 30^\circ$ à partir de la formule $\beta = \beta_0 \cos \theta$ (réf. 12, p. 105).

Les spectres de RMN nous apprennent que dans le cas des aminopropène-thiones comportant un reste d'amine primaire, nous avons une configuration *cis*, alors qu'on a une configuration *trans* lorsqu'il s'agit d'un reste d'amine secondaire. La géométrie a été prise plane sauf pour le reste aminé pour lequel nous avons adopté une configuration tétraédrique. Les angles valentiels pour les carbones hybridés sp^2 sont égaux à 120° .

3.2 - Les réactions de cycloaddition 1-4

3.2.1. Addition de Diels-Alder "classique" (62)

Généralement, les réactions observées se passent de la manière suivante :

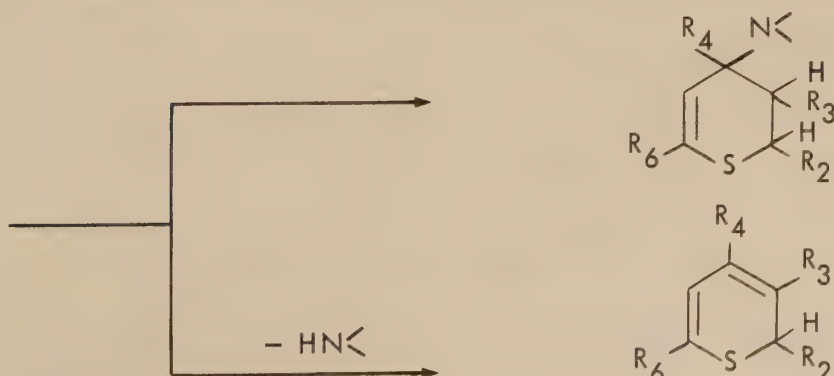
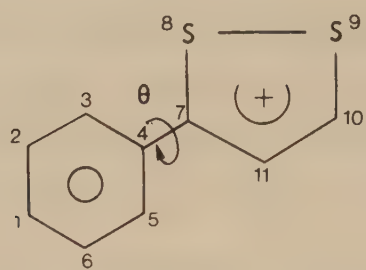


Tableau 5

Géométrie de l'ion phényl-3 dithiole - 1,2 ylium (61)

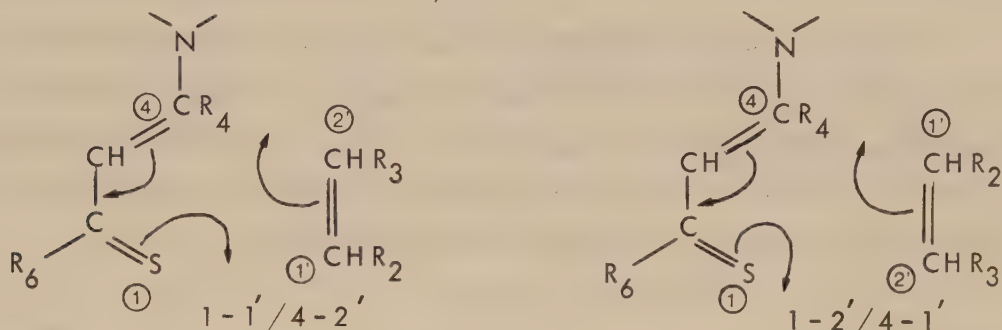


Distance	Valeur théorique	Valeur expérimentale	Marge d'erreur expérimentale
1 - 2	1,3963	1,42	0,05
2 - 3	1,3898	1,40	0,05
3 - 4	1,4054	1,44	0,03
4 - 5	1,4054	1,43	0,05
5 - 6	1,3898	1,37	0,05
6 - 1	1,3963	1,33	0,04
4 - 7	1,4400	1,40	0,04
7 - 8	1,6811	1,71	0,03
8 - 9	—	1,998	0,010
9 - 10	1,6896	1,67	0,03
10 - 11	1,3795	1,39	0,05
11 - 7	1,4030	1,39	0,04
θ	30 °	27 °	

La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

Cette réaction peut être suivie ou non de la perte de l'amine. R_3 est le groupement fonctionnel.

Les énergies de perturbation calculées donnent une attaque favorable pour le cas $1-1'/4-2'$ au détriment de $1-2'/4-1'$.



C'est ce que confirme l'expérience.

Les calculs effectués respectivement avec comme diénophile l'aldéhyde acrylique, l'aldéhyde méthylacrylique et l'acrylamide, montrent que, comme pour l'acrylonitrile, l'attaque se fait de la même manière selon $1-1'/4-2'$ conformément aux observations expérimentales. Les valeurs moyennes pour les vinylogues de thioamides étudiés sont :

Tableau 6
Energies d'interaction moyennes* de quelques diénophiles sur les vinylogues de thioamides

	ΔE Kcal/mole $1-1' / 4-2'$	ΔE Kcal/mole $1-2' / 4-1'$
$CH_2 = CH - CHO$	1,2445	0,9177
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C = CH - CHO \\ \diagup \\ H \end{array}$	1,2000	0,9623
$\begin{array}{c} CH_2 = CH - C = O \\ \\ NH_2 \end{array}$	0,8902	0,6511

* Il s'agit d'une moyenne opérée sur les énergies d'interaction calculée pour chacun de ces diénophiles opposés à tous les vinylogues de thioamides étudiés.

Commentaires des tableaux où figurent les calculs de l'énergie d'interaction de Klopman

Tableau 7

L'addition de l'aldéhyde acrylique sur les vinylogues de thioamide se déroule selon le mode $1-1'/4-2'$. Les énergies de perturbation obtenues ne présentent pas de grands écarts lorsqu'on passe d'un type de vinylogue de thioamide à l'autre. Il est à noter cependant que les cas les plus favorables correspondent aux vinylogues de thioamides comportant un reste d'amine secondaire.

Tableau 8

On constate que la contribution du groupement méthyle a pour effet de diminuer l'énergie correspondant à l'attaque $1-1'/4-2'$ et au contraire d'augmenter les valeurs de $1-2'/4-1'$, ce qui correspond à une diminution de la réactivité de l'aldéhyde méthylacrylique par rapport à l'aldéhyde acrylique.

Tableau 9

Si on constate pour l'acrylamide une diminution de l'énergie correspondant au sens d'addition $1-1'/4-2'$ elle est compensée par l'abaissement de l'énergie correspondant à $1-2'/4-1'$. Il est vrai que pour obtenir le même effet, l'acrylamide nécessite un chauffage beaucoup plus long que les autres diénophiles.

Tableau 10

La réactivité pour l'acrylonitrile est comparable à celle observée pour l'aldéhyde acrylique.

Tableaux 11 et 12

Le sulfène et le phénylsulfène réagissent conformément à l'expérience selon les schémas $1-2'/4-1'$. La différence des énergies obtenues entre les deux sens d'addition traduit bien la grande réactivité de ces composés.

Tableaux 14a, 15a et 16a

Les valeurs reportées sur ces tableaux correspondent à une approche parallèle du cétène et du cinylogue de thioamide afin que seules les orbitales P_z se recouvrent. Ces tableaux diffèrent sensiblement de ceux qui précèdent car nous y avons fait figurer deux valeurs. Pour chaque cas étudié, les valeurs figurant sur la première ligne sont, comme celles des tableaux 7 à 12, les énergies de perturbation de Klopman supposées être sous contrôle orbitalaire. Sur la deuxième ligne figure l'énergie totale, c'est-à-dire l'énergie du second ordre (1ère ligne) à laquelle on a ajouté l'énergie du premier ordre due aux charges ; cette dernière, conformément à la formule proposée par Klopman, est attractive lorsque les charges sont opposées et répulsive lorsque les charges sont de même signe.

Tableau 14

Si l'on s'en tient aux valeurs de la première ligne, l'énergie d'interaction, contrairement à l'expérience, milite pour une attaque du type $1-1'/4-2'$. Si on y ajoute en plus l'énergie qui provient des charges, l'énergie totale ainsi obtenue traduit parfaitement l'observation expérimentale.

Tableau 15

Pour le phénylcétène, l'énergie calculée selon Klopman est conforme à l'expérience, l'énergie d'interaction $1-2'/4-1'$ prime sur $1-1'/4-2'$, le phénomène est encore plus accentué lorsqu'on y ajoute l'énergie due aux charges. L'énergie totale correspondant à l'attaque $1-1'/4-2'$ devient même répulsive dans certains cas.

Tableaux 14b, 15b et 16b

Si l'approche des deux réactifs n'est pas forcément parallèle, il faut en plus des orbitales P_z tenir compte des orbitales P_x du cétène. Dans ce cas précis, les résultats des calculs prédisent sans difficulté l'observation expérimentale sans que l'on ait à faire intervenir l'énergie de premier ordre. C'est de deuxième type de processus qui nous paraît le plus vraisemblable.

Les énergies qui figurent sur ces tableaux sont données en kcal/mole. Les valeurs obtenues militent largement en faveur d'une attaque $1-2'/4-1'$ au détriment de l'attaque $1-1'/4-2'$.

Tableaux 19 et 20

Les calculs de l'énergie de perturbation ont été faits ici en adaptant la formule de Klopman pour une réaction à quatre centres. Il ne s'agit que d'une vérification opérée sur un vinylogue de thioamide particulier. La plupart des vinylogues de thioamides réagissant de façon analogue, il est facile de généraliser. On aboutit aux mêmes conclusions que dans le cas où l'on utilise la formule à deux centres, puisqu'il suffit de connaître un centre d'attaque pour en déduire l'autre (113).

On constate ici également (tableau 20) que l'utilisation des seules orbitales P_z du cétène conduit à un sens d'attaque inverse du sens expérimental.

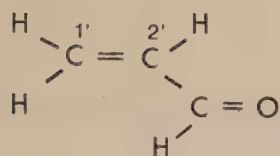


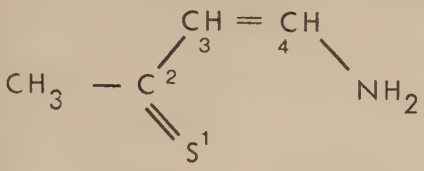
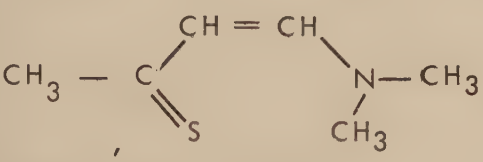
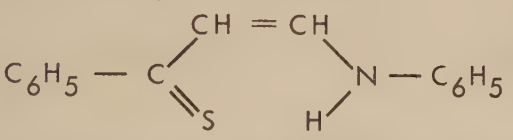
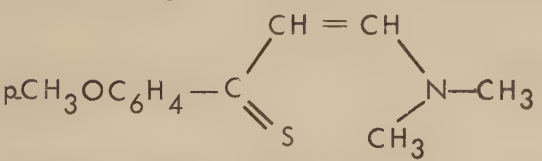
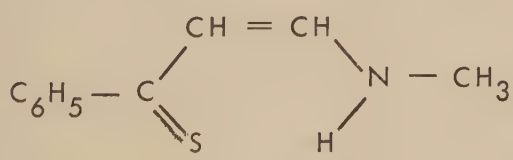
Tableau 7

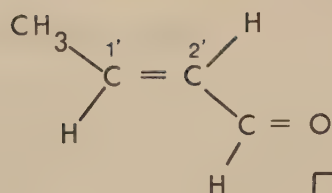
- 67 -

ALDÉHYDE ACRYLIQUE

$$\beta_{\text{C-S}} = 23,6994$$

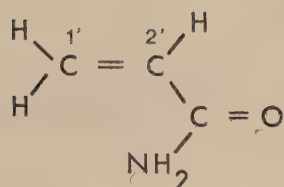
$$\beta_{\text{C-C}} = 22,1315$$

	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ 1-1' / 4-2'	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ 1-2' / 4-1'
$E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 302,01623$  $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 345,5138$	1,2445	0,9177
$E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 307,9775$  $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 339,2898$	1,2986	1,0219
$E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 295,7412$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 335,9640$  	1,1955	0,8302
$E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 289,5289$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 337,1563$  	1,2497	0,8722
$E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 296,0549$  $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 337,4073$	1,2439	0,8440



ALDÉHYDE MÉTHYLACRYLIQUE

$\beta_{\text{C}-\text{C}} = 23,6994$ $\beta_{\text{C}-\text{C}} = 22,1315$	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-1' / 4-2'$	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-2' / 4-1'$
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{NH}_2 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 301,7652 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 320,5902 \end{array} $	1,2000	0,9623
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 307,7265 \\ E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 314,5662 \end{array} $	1,2333	1,0271
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 295,4902 \\ E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 311,2405 \end{array} $	1,1464	0,8893
$ \begin{array}{c} \text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 289,2779 \\ E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 312,4327 \end{array} $	1,1983	0,9338
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}(\text{H})\text{CH}_3 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 295,8039 \\ E_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 312,6837 \end{array} $	1,1935	0,9177

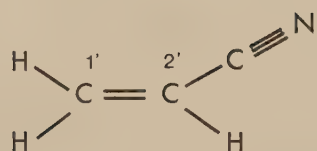


ACRYLAMIDE

$$\beta_{\text{C-S}} = 23,6994$$

$$\beta_{\text{C-C}} = 22,1315$$

	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ 1-1' / 4-2'	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ 1-2' / 4-1'
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S}_1 \end{array} \quad \text{NH}_2 \\ \text{E}'_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}} = 315,0055 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}'_{\text{HO}} = 312,8720 \end{array} $	0,8902	0,6511
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \diagup \text{N-CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{E}'_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}} = 320,9667 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}'_{\text{HO}} = 306,8480 \end{array} $	0,9105	0,6728
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \diagup \text{N-C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \text{E}'_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}} = 308,7305 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}'_{\text{HO}} = 303,5222 \end{array} $	0,8561	0,5883
$ \begin{array}{c} \text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \diagup \text{N-CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{E}'_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}} = 302,5182 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}'_{\text{HO}} = 304,7145 \end{array} $	0,8917	0,6160
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \diagup \text{N-C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \text{E}'_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}} = 309,0442 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}'_{\text{HO}} = 304,9654 \end{array} $	0,9104	0,6259



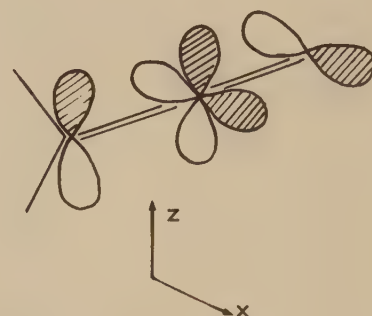
ACRYLONITRILE

	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-1' / 4-2'$	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-2' / 4-1'$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S}_1 \end{array} \text{NH}_2 \\ \begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 335,7130 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 336,3405 \end{array} \end{array}$	1,1346	0,9371
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \\ \begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 341,6743 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 330,3165 \end{array} \end{array}$	1,1865	0,9851
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N-C}_6\text{H}_5 \\ \begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 329,4380 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 326,9907 \end{array} \end{array}$	1,0765	0,8533
$\begin{array}{c} \text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \\ \begin{array}{l} E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 328,1830 \\ E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 323,2257 \end{array} \end{array}$	1,1250	0,8942
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \\ \begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 329,7518 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 328,4340 \end{array} \end{array}$	1,0159	0,8860

Si ces deux types d'addition s'observent effectivement, il faut noter une addition préférentielle pour le type 1-2 dans la majorité des cas.

Huisgen et Otto (111) envisagent, pour la cycloaddition du diméthylcétène à la fois un mécanisme concerté concurremment avec l'addition dipolaire. Sustmann a étudié l'action des cétones sur l'éthylène et montré qu'en plus de l'approche parallèle, il faut tenir compte d'une approche perpendiculaire.

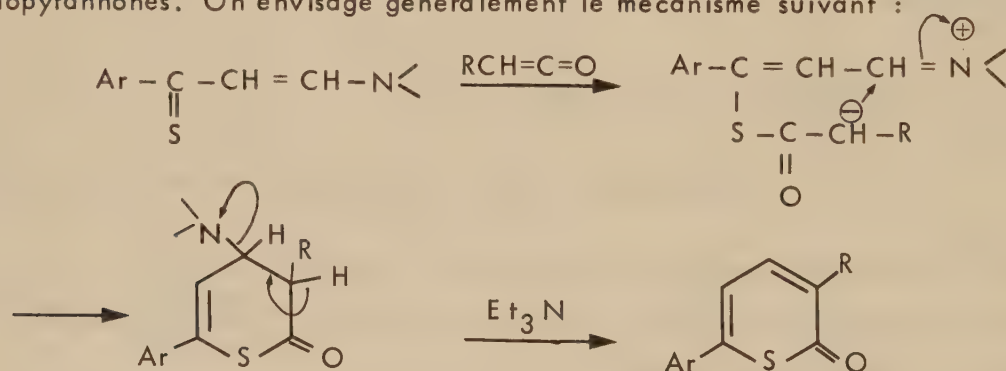
De l'abondance et de la variété des résultats obtenus dans la littérature, il apparaît clairement que le comportement particulier des cétones provient certes de l'existence de deux orbitales de symétrie π sur le carbone central, mais aussi vraisemblablement de la nature du cétonophile.



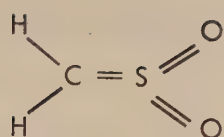
Pour ce qui nous concerne, nous allons étudier plus particulièrement l'action des cétones sur les vinylogues de thioamides.

3.2.3.2. Action des vinylogues de thioamides sur les cétones

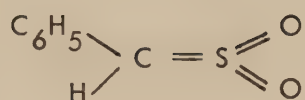
Les cétones réagissent avec les vinylogues de thioamides pour conduire aux thiopyrannones. On envisage généralement le mécanisme suivant :



Sur les tableaux 14, 15 et 16 sont reportées les énergies de perturbations de Klopman pour lesquelles on simule une attaque parallèle ne tenant compte que des orbitales P_z des deux carbones des cétones. La comparaison des résultats montre que pour le cétène et le méthylcétène le calcul prévoit une attaque inverse de celle de l'expérience alors que pour le phénylcétène les prévisions des calculs et les obser-

SULFENE

	ΔE Kcal/mole 1-1'/4-2'	ΔE Kcal/mole 1-2'/4-1'
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{NH}_2 \end{array}$	1,3672	2,3604
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{NH}_2 \end{array}$	1,4462	2,3370
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$	1,2524	2,2819
$\begin{array}{c} \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,3177	2,3811
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	1,2970	2,4122



PHENYLSULFENE

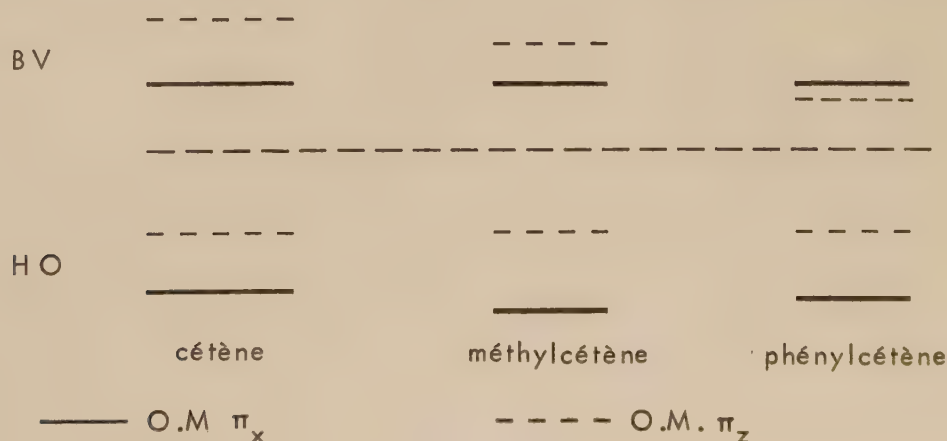
	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-1' / 4-2'$	$\Delta E \text{ Kcal/mole}$ $1-2' / 4-1'$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{NH}_2 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 271,0177$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 286,6425$	0,8866	2,0140
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 276,9789$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 280,6184$	0,9351	2,0574
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 264,7427$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 277,2927$	0,7888	1,9762
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 258,5304$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 278,4849$	0,8312	2,0622
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 265,0564$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 278,7359$	0,8225	2,0918

vations expérimentales concordent. Pour obtenir un résultat cohérent, il nous a fallu faire appel à l'énergie de premier ordre de Klopman (contrôle de charges). Ceci va en contradiction avec la notion généralement admise de réactions concertées pour les cétones (28). Il faut remarquer que les coefficients atomiques de l'orbitale P_x que nous négligeons dans ce premier calcul sont importants et que notamment dans le cétène et le méthylcétène, l'orbitale la plus basse vacante (BV) se trouve être une orbitale π_x (Tableau 13)

Tableau 13

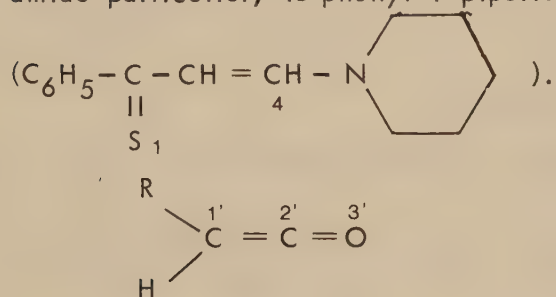
Diagramme orbitalaire des cétones

$ \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \text{C}^1 = \text{C}^2 = \text{O}^3 \\ \diagup \\ H \end{array} $		π_z		π_x	
	numéros atomes	H O	B V	H O	B V
Energies OM		- 0,4667	0,2238	- 0,6158	0,1420
R = H cétène	1	- 0,7349	0,5745	- 0,4141	0,1552
	2	- 0,2662	- 0,7499	0,3054	0,6941
	3	0,6100	0,3280	0,6970	- 0,5370
Energies OM		- 0,4283	0,2070	- 0,5979	0,1504
R = CH ₃ méthylcétène	1	- 0,6713	- 0,5104	0,4276	- 0,1190
	2	- 0,3290	0,7112	- 0,2243	- 0,7028
	3	0,5458	- 0,3203	- 0,5741	0,5327
Energies OM		- 0,3945	0,1250	- 0,5075	0,1431
R = C ₆ H ₅ phénylcétène	1	- 0,5325	- 0,1634	- 0,2606	- 0,1132
	2	- 0,3044	0,4461	- 0,0195	- 0,7132
	3	0,4268	- 0,2265	0,1874	0,5323

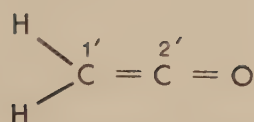


Nous allons reprendre les calculs en tenant compte des quatre orbitales frontières ; pour cela, nous utiliserons la méthode de Nguyen qui consiste, pour une réaction du type Diels-Alder, à rechercher la liaison qui a le plus de chance de se former, l'autre se déduit immédiatement (114).

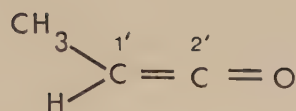
Nous reportons ci-dessous les calculs effectués pour un vinylogue de thioamide particulier, le phényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1



	Attaque du soufre en (Kcal/mole)			Attaque du carbone-4 en (Kcal/mole)		
	1'	2'	3'	1'	2'	3'
cétène	1,1700	1,4285	0,3088	0,3482	0,3309	0,0949
méthylcétène	1,1568	1,3854	0,2206	0,3159	0,3214	0,0792
phénylcétène	0,5083	1,0451	0,1644	0,1662	0,2411	0,0454

CETENE

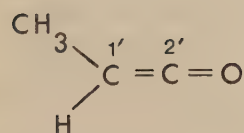
	ΔE Kcal/mole 1-1' / 4-2'	ΔE Kcal/mole 1-2' / 4-1'
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH}^4 \text{NH}_2 \\ \searrow \text{S}_1 \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 387,5446 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 307,2245 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1850 \\ 0,4677 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1078 \\ 1,8760 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{S} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 393,5059 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 301,2005 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,2571 \\ 0,6916 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1223 \\ 1,6982 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{S} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 381,2696 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 297,8747 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1131 \\ 0,4021 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,9953 \\ 1,7637 \end{array}$
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{S} \end{array}$ $\begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 375,0573 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 299,0670 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1651 \\ 0,5897 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,0374 \\ 1,6495 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{S} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{l} E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 381,5833 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 299,3180 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,1491 \\ 0,4471 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,0410 \\ 1,7998 \end{array}$



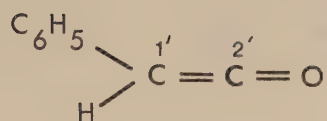
	ΔE Kcal/mole 1-1' / 4-2'	ΔE Kcal/mole 1-2' / 4-1'
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{4} \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{1} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 377,0026$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 283,1285$	$1,0609$ $0,4695$	$1,0207$ $1,7006$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 382,9639$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 277,1044$	$1,1283$ $0,6666$	$1,0636$ $1,5607$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 370,7276$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 273,7787$	$0,9929$ $0,4098$	$0,9491$ $1,6321$
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 364,5153$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 274,9709$	$1,0340$ $0,5578$	$0,9894$ $1,5295$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 371,0413$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 275,2219$	$1,0228$ $0,4471$	$0,9906$ $1,6651$

Tableau 15 b

Action du méthylcétène sur
les vinylogues de thioamides



	$\Delta E \text{ } 1-1'/4-2'$	$\Delta E \text{ } 1-2'/4-1'$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S}_1 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$	1,4471	1,7606	$\begin{array}{l} E'_{\text{BV}}{}^{\text{x}} - E_{\text{HO}} = 341,4860 \\ E'_{\text{BV}}{}^{\text{z}} - E_{\text{HO}} = 370,7903 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{z}} = 283,1284 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{x}} = 389,5526 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	1,5313	1,8077	$\begin{array}{l} E'_{\text{BV}}{}^{\text{x}} - E_{\text{HO}} = 347,4473 \\ E'_{\text{BV}}{}^{\text{z}} - E_{\text{HO}} = 382,9638 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{z}} = 277,1044 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{x}} = 383,5286 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$	1,4559	1,6639	$\begin{array}{l} E'_{\text{BV}}{}^{\text{x}} - E_{\text{HO}} = 335,2110 \\ E'_{\text{BV}}{}^{\text{z}} - E_{\text{HO}} = 370,7275 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{z}} = 273,7786 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{x}} = 380,2028 \end{array}$
$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	1,3738	1,7317	$\begin{array}{l} E'_{\text{BV}}{}^{\text{x}} - E_{\text{HO}} = 328,9987 \\ E'_{\text{BV}}{}^{\text{z}} - E_{\text{HO}} = 364,5153 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{z}} = 274,9709 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{x}} = 381,3951 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	1,3492	1,7483	$\begin{array}{l} E'_{\text{BV}}{}^{\text{x}} - E_{\text{HO}} = 335,5247 \\ E'_{\text{BV}}{}^{\text{z}} - E_{\text{HO}} = 371,0413 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{z}} = 275,2219 \\ E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}}{}^{\text{x}} = 381,6461 \end{array}$

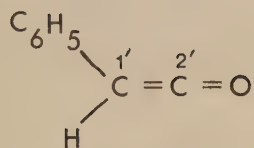


PHENYLCEtENE

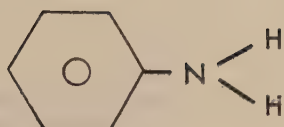
	ΔE Kcal/mole 1-1' / 4-2'	ΔE Kcal/mole 1-2' / 4-1'
$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 325,5475$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 261,9189$	$0,5348$ $-0,0763$	$0,5511$ $1,2588$
$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 331,5088$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 255,8949$	$0,5777$ $0,0998$	$0,5780$ $1,1015$
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 319,2725$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 252,5692$	$0,4990$ $-0,1032$	$0,5185$ $1,2297$
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 313,0602$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 253,7614$	$0,5245$ $0,0322$	$0,5416$ $1,1037$
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 319,5863$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 254,0124$	$0,5053$ $-0,0893$	$0,5411$ $1,2435$

Tableau 16 b

Action du phénylcétène sur
les vinylogues de thioamides

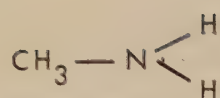


	E 1-1'/4-2'	E 1-2'/4-1'	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \text{N} - \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$	0,8094	1,2227	$\begin{array}{l} \text{E}_{\text{BV}}^{\text{x}} - \text{E}_{\text{HO}} = 336,9052 \\ \text{E}_{\text{BV}}^{\text{z}} - \text{E}_{\text{HO}} = 325,5475 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{z}} = 261,9189 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{x}} = 332,8265 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0,9662	1,2584	$\begin{array}{l} \text{E}_{\text{BV}}^{\text{x}} - \text{E}_{\text{HO}} = 342,8665 \\ \text{E}_{\text{BV}}^{\text{z}} - \text{E}_{\text{HO}} = 331,5087 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{z}} = 255,8949 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{x}} = 326,8025 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{H} \end{array} \end{array}$	0,7135	1,1850	$\begin{array}{l} \text{E}_{\text{BV}}^{\text{x}} - \text{E}_{\text{HO}} = 330,6302 \\ \text{E}_{\text{BV}}^{\text{z}} - \text{E}_{\text{HO}} = 319,2725 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{z}} = 252,5691 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{x}} = 323,4767 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0,7525	1,2326	$\begin{array}{l} \text{E}_{\text{BV}}^{\text{x}} - \text{E}_{\text{HO}} = 324,4180 \\ \text{E}_{\text{BV}}^{\text{z}} - \text{E}_{\text{HO}} = 313,0602 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{z}} = 253,7614 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{x}} = 324,6690 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \text{H} \end{array} \end{array}$	0,7312	1,3101	$\begin{array}{l} \text{E}_{\text{BV}}^{\text{x}} - \text{E}_{\text{HO}} = 330,9440 \\ \text{E}_{\text{BV}}^{\text{z}} - \text{E}_{\text{HO}} = 319,5862 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{z}} = 254,0124 \\ \text{E}_{\text{BV}} - \text{E}_{\text{HO}}^{\text{x}} = 324,9200 \end{array}$

ANILINE

	Attaque de N sur S	Attaque de N sur C ₄	Attaque d'un H sur S
$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 337,5955$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 307,6010$	0,0354	0,02107	0,0529
$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 343,5568$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 301,5770$	0,03826	0,02269	0,0559
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N-C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 331,3205$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 298,2512$	0,0350	0,0170	0,0526
$p\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 325,1083$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 299,4435$	0,0342	0,0180	0,0549
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N-CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 331,6343$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 299,6945$	0,0353	0,01677	0,0541

Tableau 18



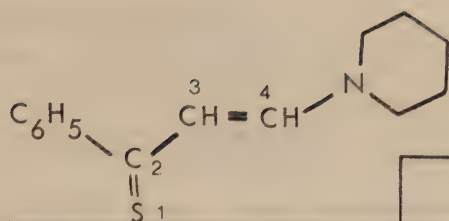
METHYLAMINE

	Attaque de N sur S	Attaque de N sur C ₄	Attaque d'un H sur S
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S}_1 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 428,3949$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 343,6823$	0,2709	0,1602	0,0974
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 434,3562$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 337,6583$	0,2912	0,1722	0,1151
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 422,1199$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 334,3325$	0,2672	0,1287	0,1122
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 415,9077$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 335,5248$	0,2800	0,1360	0,1160
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ $E'_{\text{BV}} - E_{\text{HO}} = 422,4337$ $E_{\text{BV}} - E'_{\text{HO}} = 335,7758$	0,2696	0,1271	0,1191

Tableau 19

- 85 -

ΔE calculées à partir
de la formule à quatre centres

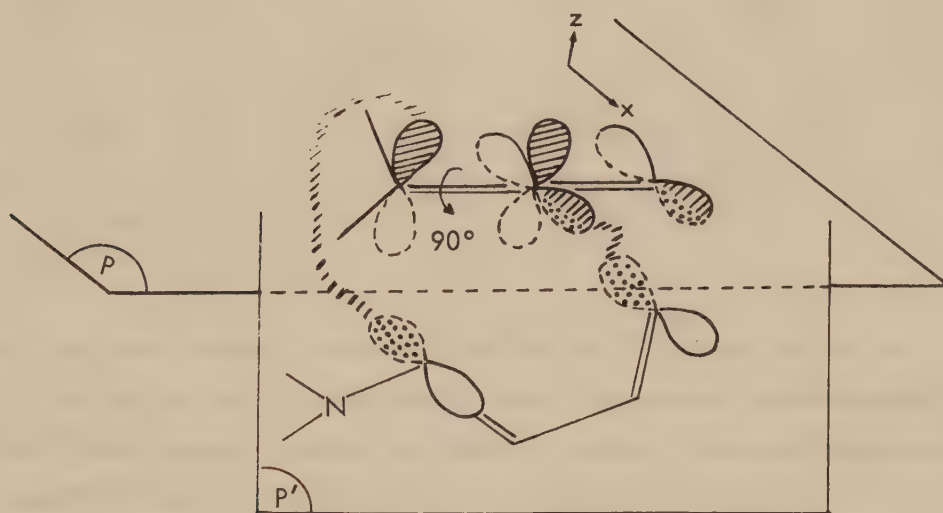


	ΔE K cal/mole 1-1' / 4-2'	ΔE K cal/mole 1-2' / 4-1'
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$ $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 287,7719$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 339,0388$	1,025781	0,731461
CH_3 $\text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \text{H}$ CHO $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 287,5209$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 314,3152$	0,993603	0,788661
$\text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} = \text{O} \quad *$ $\text{H} \diagup$ $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 373,3003$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 300,9494$	1,004898	0,863586
CH_3 $\text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} = \text{O} \quad *$ $\text{H} \diagup$ $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 362,7583$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 276,8534$	0,968956	0,906373
C_6H_5 $\text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} = \text{O} \quad *$ $\text{H} \diagup$ $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 311,3032$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 255,6439$	0,866025	0,875308
$\text{H} \diagdown \text{C} = \text{S} = \text{O}$ $\text{H} \diagup \quad \text{O}$ $E_S^{\text{BV}} - E_R^{\text{HO}} = 267,4409$ $E_R^{\text{BV}} - E_S^{\text{HO}} = 354,0360$	3,311158	3,561962

* on ne tient compte que des orbitales P_z

Les résultats obtenus montrent clairement que l'attaque la plus importante concerne le soufre et qu'elle se porte préférentiellement sur le carbone 2. Comme l'attaque du carbone-4 sur l'oxygène est défavorisée, elle ne peut se faire que sur le carbone-1. On obtient donc une attaque préférentielle 1-2'/4-1' conforme à l'expérience.

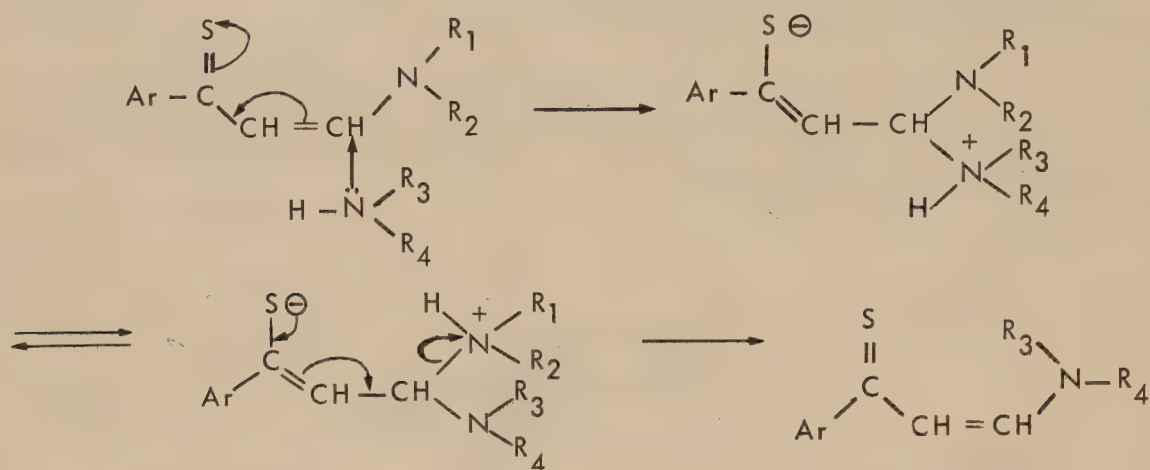
On peut remarquer sur le tableau 13 que le coefficient atomique de l'orbitale vacante P_x du carbone 2 des cétones est important, en particulier pour le phénylcétène c'est le plus important.



Dans ce dernier cas, le céton se trouve dans un plan P et le vinylogue de thioamide s'approche dans un plan P' perpendiculaire, le soufre attaque en premier (recouvrement entre l'orbitale du soufre et l'orbitale P_x du céton), la symétrie des orbitales nécessite une rotation de 90° de l'orbitale P_z du carbone 1 du céton pour permettre le recouvrement. Ceci implique une polarisation de la liaison $C=C$ du céton. Cette polarisation se fera d'autant mieux qu'on sera en présence d'un solvant polaire. Une étude cinétique pourrait faire croire à une attaque dipolaire alors qu'en fait cette polarisation est imposée par le mode d'attaque et la symétrie des orbitales en présence. En ce qui nous concerne, avec le diphénylcétène, on observe expérimentalement la formation d'un complexe intermédiaire qu'on n'a pu isoler et qui correspondrait vraisemblablement au zwitterion provenant de l'attaque du soufre sur le carbone 2. Il n'a rien été observé de semblable pour les autres cétones.

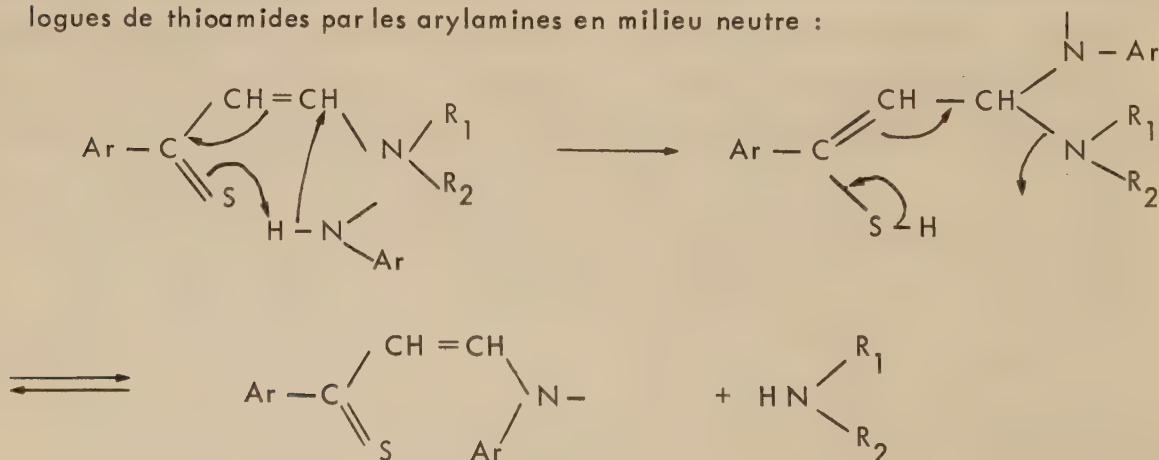
3.3 - Réactions de transamination

On est tenté, lorsqu'on examine les transaminations des vinylogues de thioamides, d'écrire la réaction suivante : (55, 54)



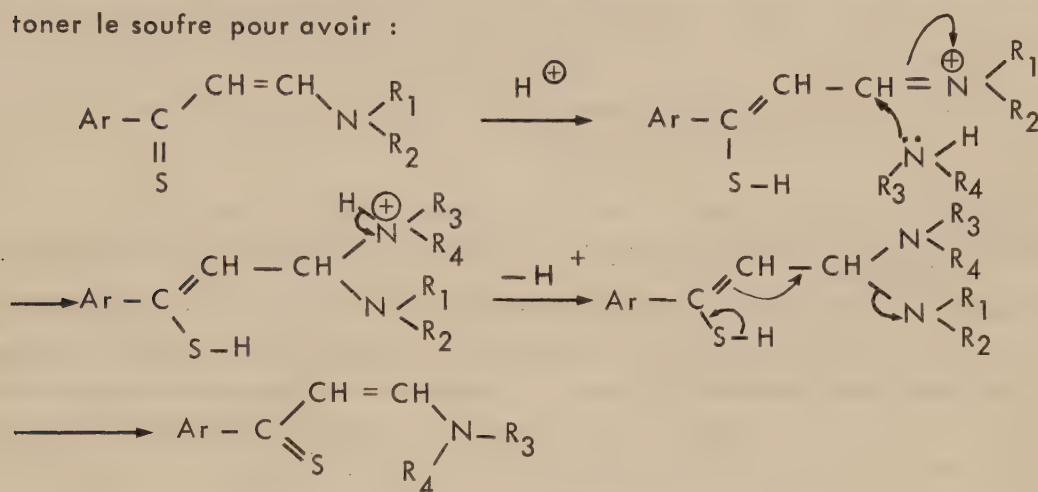
Or, en milieu neutre, si les amines aromatiques transaminent très bien les vinylogues de thioamides, les amines aliphatiques elles, sont sans action notoire. L'application de la théorie de Klopman conduit à envisager l'attaque de l'azote sur le soufre, ce qui est incompréhensible. Nous avons calculé l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale 1s de l'hydrogène de l'aniline avec l'orbitale 3p du soufre. Cette valeur étant relativement importante, cela nous a conduit au calcul de l'énergie qui se trouve être supérieure à la valeur obtenue pour l'attaque de N sur S ($S_S \dots H = 0,078$ $S_S \dots N = 0,0446$).

Il semble donc qu'en ce qui concerne les arylamines, la réaction de transamination débute par l'attaque d'un H sur le soufre, ce qui semble confirmer le mécanisme proposé par J. Bigneat (réf. 55, p. 47) pour rendre compte des transaminations des vinylogues de thioamides par les arylamines en milieu neutre :



Comme on peut le voir, pour les amines aliphatiques, le phénomène ne semble pas se produire de la même manière.

Ce qui est encore plus important, c'est qu'on peut mettre à profit ce mécanisme pour améliorer les réactions de transamination. Il suffirait en effet de protoner le soufre pour avoir :



En effet, en effectuant les réactions dans un milieu acétique, les rendements de transamination sont non seulement considérablement améliorés mais les amines aliphatiques transaminent aussi les vinylogues de thioamides (97).

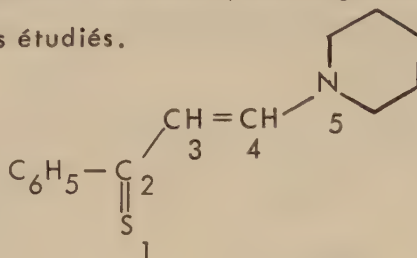
Dans les tableaux 19 et 20, les calculs ont été effectués en utilisant la formule de Klopman rapportée à quatre centres.

Les valeurs obtenues sont différentes de celles qui découlent des formules de Klopman utilisées sans modification, mais les conclusions sont identiques, ce qui est évident puisque les réactions sont concertées.

Dans le tableau 19 figure l'énergie d'interaction d'une aminopropènethione particulière sur les différents diénophiles qui nous intéressent. Les résultats ne diffèrent guère pour les autres vinylogues de thioamides.

4 - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA REACTIVITE DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES.

Nous reproduisons ci-dessous le diagramme des orbitales frontières de la phényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1 ; ce diagramme est semblable pour tous les vinylogues de thioamides étudiés.



	énergies	1	2	3	4	5
H O	-0,3711	0,6763	0,3066	0,3145	-0,3213	0,2557
B V	0,0129	0,6180	-0,4798	-0,0588	0,3684	-0,0954

Il apparaît sur ce diagramme une nette prépondérance de l'orbitale atomique P_z du soufre par rapport à ceux des atomes du restant de la molécule. Cette importance des orbitales du soufre influe fortement sur l'interprétation théorique de la réactivité des vinylogues de thioamides et peut être mise à profit pour interpréter les mécanismes réactionnels. Il nous semble que lors d'une réaction, c'est l'atome de soufre qui subit le premier l'attaque électrophile. A partir de cette hypothèse, il est possible, sans calculs, non seulement de prévoir le produit final dans les réactions où interviennent les vinylogues de thioamides, mais encore de trouver les mécanismes réactionnels conformes à ceux que nous avons déduits à partir de l'étude théorique.

5 - ASPECTS ELECTRONIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES

5.1 - Les indices de Wiberg

La population électronique de Mulliken (24) est définie par

$$P_v = p_v + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq v}^n R_{\mu v}$$

avec p_v : population nette de l'orbitale atomique ϕ_v

$R_{\mu v}$: population de recouvrement entre O.A. ϕ_μ et ϕ_v

P_v : population globale de l'O.A. ϕ_v

$$P_v = \sum_k^{\text{occ}} N_k C_{kv}^2$$

$$R_{\mu v} = 2 \sum_k^{\text{occ}} N_k C_{k\mu} C_{kv} S_{\mu v}$$

où N_k est la population de l'orbitale moléculaire ψ_k .

Si cette méthode s'adapte parfaitement pour des calculs effectués en *ab-initio* ou en EHT, elle ne convient guère pour l'étude des populations électroniques en CNDO où les recouvrements différentiels sont négligés. Ceci a amené Wiberg, en 1968 (20), à définir de nouveaux indices atomiques et de liaison

indice de liaison :

$$W_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{v}^B P_{\mu v}^2$$

μ : orbitales appartenant à l'atome A

v : orbitales appartenant à l'atome B

$P_{\mu v}$: l'ordre de liaison entre les orbitales μ et v .

Indice atomique :

$$W_{AA} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{v}^A P_{\mu v}^2$$

5.1.1. Indice de liaison de Wiberg (tableau 23)

Pour les méthodes de calcul faisant intervenir les électrons σ , cette définition de l'indice de liaison s'avère extrêmement commode. W_{AB} représente en quelque sorte la densité électronique de la liaison A-B. Dans le tableau 21 sont reportés les indices de liaison totale $\sigma + \pi$ de quelques vinylogues de thioamides. On notera que les molécules qui ont une configuration *cis* sont généralement plus délocalisées que celles qui sont *trans*. Le caractère de double liaison C=C est plus prononcé que celui de C=S. Pour la configuration *cis*, la liaison hydrogène S...H représente 10 % d'une liaison covalente normale. Cette liaison hydrogène se traduit en RMN par un fort déplacement de l'hydrogène correspondant vers les champs faibles (15 à 16. 10⁻⁶).

5.1.2. Indices atomiques de Wiberg (tableau 22)

L'indice de liaison est simplement le carré des ordres de liaison

$$W_{ab} = (P_{ab})^2 = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} C_{ia} C_{ib} C_{ja} C_{jb}$$

i et j figurent les orbitales moléculaires doublement occupées d'une molécule à couche fermée ; a et b sont les orbitales atomiques. Trindle déduit, à partir de l'expression ci-dessus la charge q_a (65):

$$q_a = \frac{1}{2} W_{aa} + \frac{1}{2} \sum (K) (b \text{ dans } B_K) W_{ab}$$

K numérote les différentes structures covalentes B , habituellement utilisées en théorie de la liaison de valence (VB).

L'indice atomique W_{AA} représente en quelque sorte la charge qui ne participe pas à l'hybridation, en d'autres termes, il s'agit de la charge "résiduelle", puisque Trindle (65) a montré que $(q_A - \frac{1}{2} W_{AA})$ représente la "charge active", c'est-à-dire celle qui participe à l'hybridation. Cette notion est importante car cette charge qui ne participe pas à l'hybridation peut servir à former de nouvelles liaisons et peut être choisie pour l'étude des réactivités.

Le tableau 22 rassemble la répartition des indices atomiques de Wiberg sur les principaux atomes des molécules de vinylogues de thioamides.

On peut remarquer que l'atome de soufre a une densité de charge plus importante pour les composés trans que pour les composés cis, le soufre participant à la chélation ayant une charge active (celle qui participe à l'hybridation) plus grande. La prédominance de la charge de Wiberg du soufre sur tous les autres atomes de la molécule confirme bien l'observation expérimentale : toutes les réactions électrophiles se font exclusivement sur l'atome de soufre et, vraisemblablement, les réactions de cycloaddition pourraient débiter aussi par l'attaque du soufre.

Le tableau 21 contient le diagramme des charges totales $\sigma + \pi$ des vinylogues de thioamides ainsi que la charge active de chaque atome.

Les moments dipolaires théoriques calculés correspondent à ceux obtenus à partir du calcul CNDO qui utilise la formule de Pople et Segal (2). Le moment dipolaire théorique est une somme de deux termes : moment dû aux charges nettes et moment dû à l'hybridation

$$\mu = \mu_{\text{chg}} + \mu_{\text{hyb}}$$

avec

$$\mu_{\text{chg}} = 2,5416 \sum_A \Delta P_{AA} R_{AA} \quad \text{Debyes}$$

ΔP_{AA} est la charge nette de l'atome A et R_{AA} est le vecteur polaire de l'atome A.

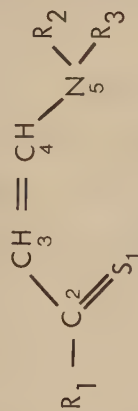
$$(\mu_{\text{hyb}})_x = -14,674 \sum_A^* \xi_A^{-1} P_{2sA} P_{2pxA} \quad \text{Debyes}$$

$(\mu_{\text{hyb}})_x$ est la composante sur l'axe x de la contribution au moment dipolaire provenant de l'hybridation.

$P_{2sA} P_{2pxA}$ est l'ordre de liaison entre les orbitales 2s et 2p_x de l'atome A. $\sum_A^*$ signifie que la sommation est étendue à tous les atomes de la molécule sauf l'hydrogène. ξ est l'exposant de Slater pour l'atome considéré.

Entre le moment dipolaire calculé et le moment dipolaire expérimental, il y a une différence de 0,6 D pour l'anilino - 3 phényl - 1 propènethione - 1.

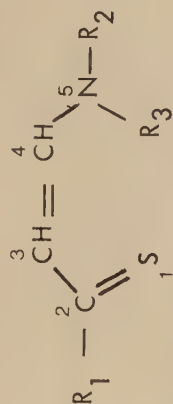
Tableau 21 — Diagramme de charges totales et de charges actives dans les vinylogues de thioamides



Configuration	R ₁	-N ^{R₂} _{R₃}	1	2	3	4	5	{μ calculé Debyes
Cis	C ₆ H ₅	-NH-C ₆ H ₅	6,3049	3,9130	4,0749	3,8487	5,1915	† 2,42085
			1,1849	1,9819	1,9903	1,9872	1,613	
Cis	C ₆ H ₅	-NH-CH ₃	6,3012	3,9154	4,0732	3,8507	5,1822	2,60293
			1,1857	1,9826	1,9906	1,9873	1,5984	
Cis	CH ₃	-NH ₂	6,2971	3,8515	4,2483	3,8390	5,2310	4,03705
			1,1862	1,9789	1,8846	1,9905	1,5605	
Trans	C ₆ H ₅	-N _(cyclohexyl)	6,2344	3,9279	4,0688	3,8695	5,1434	2,75354
			1,0851	1,9810	1,9913	1,9882	1,5855	
Trans	CH ₃	-N _{(CH₃)₂}	6,2061	3,9164	4,0414	3,8583	5,1402	2,10407
			1,0724	1,9807	1,9958	1,9867	1,6244	
Trans	pCH ₃ OC ₆ H ₄	-N _{(CH₃)₂}	6,2323	3,9274	4,0567	3,8661	5,1433	† 3,03196
			1,0846	1,9826	1,9941	1,9876	1,5417	

C.T. = charge totale † μ_{exp.} = 3,03 D
 C.A. = charge active ‡ μ_{exp.} = 3,55 D pour le vinylogue de thioamide substitué par le groupement diéthylamino.

Tableau 23 — Indices de liaison de Wiberg des vinylogues de thioamides



Configu- ration	R ₁	N ^{R₂} _{R₃}	R ₁ - C	1 - 2	2 - 3	3 - 4	4 - 5	S ... H
cis	C ₆ H ₅	-NH - C ₆ H ₅	1,0299	1,7265	1,1282	1,7460	1,1085	0,1055
cis	C ₆ H ₅	-NH - CH ₃	1,0295	1,7303	1,1272	1,7467	1,1093	0,1035
cis	CH ₃	-NH ₂	1,0417	1,7339	1,1094	1,6636	1,09466	0,1148
Trans	C ₆ H ₅		1,0300	1,7609	1,1059	1,7749	1,0652	—
Trans	CH ₃	-N ^{CH₃} _{CH₃}	1,0427	1,7880	1,0937	1,8230	1,0130	—
Trans	pCH ₃ OC ₆ H ₄	-N ^{CH₃} _{CH₃}	1,0351	1,7602	1,1024	1,8089	1,0142	—

5.2 - Les spectres U.V. des vinylogues de thioamides

Les spectres U V des vinylogues de thioamides ont été effectués dans l'éthanol à 96° à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mole litre⁻¹. Compte tenu de la limite de transparence de l'éthanol, nous ne mentionnerons pas les bandes d'absorption correspondant à des longueurs d'ondes inférieures à 250 nm et qui ne concernent généralement que des bandes benzénoïdes.

5.2.1. Rappel de travaux antérieurs

Leaver et coll. (46) d'une part, Sykes et Ullah (66) d'autre part, sont les seuls auteurs à notre connaissance à avoir signalé les spectres U V de quelques vinylogues de thioamides, toutes de configuration cis. Ces valeurs rassemblées dans le tableau 24 serviront de points de comparaison pour nos propres spectres.

5.2.2. Observations expérimentales

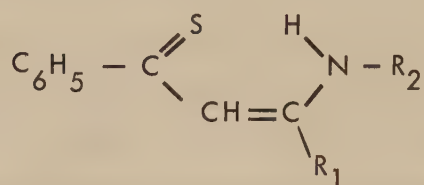
Les valeurs reportées sur les tableaux 25 et 26 permettent de classer les vinylogues de thioamides en deux catégories : celles dont la configuration cis est stabilisée par la chélation S ... Het et celles qui sont trans.

Allant des grandes longueurs d'onde aux petites, on peut noter que pour les composés cis, la première bande dont le coefficient d'extinction molaire est voisin de 20 000 absorbe entre 390 et 447 nm ; la deuxième bande, entre 244 et 357 nm, est un peu moins forte (ϵ voisin de 14 000). La nature du substituant aminé n'a qu'une très faible influence sur le déplacement de ces bandes. Par contre, si le carbone porteur du soufre est lié à un groupement alkyle, les bandes se déplacent de manière très sensible vers le bleu (petites longueurs d'onde).

Pour les vinylogues de thioamides de configuration trans, on observe trois bandes. La première bande centrée sur 430 nm est sensiblement moins intense que pour les homologues cis ($\epsilon \simeq 15 000$). La deuxième vers 400 nm apparaît le plus souvent sous forme d'un épaulement ou d'une inflexion et a un coefficient d'extinction molaire comparable à la 3e bande qui se situe entre 319 et 347 nm.

Tableau 24

Spectres U.V. des vinylogues de thioamides (Leaver et coll, Sykes et Ullah) (46, 66)

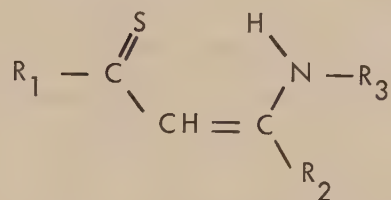


R ₁	R ₂	λ ₁ max (nm)	ε ₁	λ ₂ max (nm)	ε ₂	Solvant	Réf.
H	C ₆ H ₅	440	24550	324	11240	éthanol	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	435	21900	313	12600	"	
H	CH ₃	440	17380	319	11240	"	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	418	23100	308	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{S} = \text{O}$	
H	-(CH ₂) ₂ -SH	407	19000	309	12800	CH ₂ Cl ₂	
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₂ -SH	414	23990	309	11970*	CHCl ₃	

* La valeur lue dans la littérature (1197) résulte probablement d'une erreur typographique.

Tableau 25

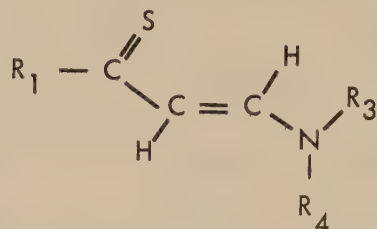
Spectres U.V. de vinylogues de thioamides de configuration cis

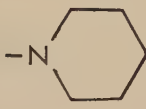
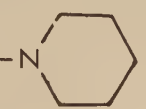


R_1	R_2	R_3	$\pi \longrightarrow \pi^*$	$n \longrightarrow \sigma^*$
CH_3	CH_3	C_6H_5	$\lambda_{\text{max.}} = 390 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 19100$	$\lambda_{\text{max.}} = 244 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 11300$
$p\text{-CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	$\lambda_{\text{max.}} = 445 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 23500$	$\lambda_{\text{max.}} = 358 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14600$
$p\text{-CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	$\lambda_{\text{max.}} = 447 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 19700$	$\lambda_{\text{max.}} = 357 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 12500$
$p\text{-CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	$\lambda_{\text{max.}} = 410 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 21800$	$\lambda_{\text{max.}} = 337 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14700$

Tableau 26

Spectres U.V. de vinylogues de thioamides
de configuration trans



R_1	$\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \end{array}$	$\pi \longrightarrow \pi^*$	$n \longrightarrow \pi^*$	$n \longrightarrow \sigma^*$
$p\text{-CH}_3 \text{ C}_6\text{H}_4$		$\lambda_{\text{max.}} = 430 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14700$	$\lambda_{\text{max.}} = 403$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 12200$	$\lambda_{\text{max.}} = 321$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 11600$
$p\text{-CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4$		$\lambda_{\text{max.}} = 433 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 16300$	$\lambda_{\text{max.}} = 405$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 12100$	$\lambda_{\text{max.}} = 347$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 13600$
$p\text{-CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\lambda_{\text{max.}} = 430 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 16600$	$\lambda_{\text{max.}} = 396 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 10400$	$\lambda_{\text{max.}} = 344 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14500$
$p\text{-CH}_3 \text{ C}_6\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\lambda_{\text{max.}} = 425 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 17900$	$\lambda_{\text{max.}} = 396 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14800$	$\lambda_{\text{max.}} = 319 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 14400$
$p\text{-Br C}_6\text{H}_4$		$\lambda_{\text{max.}} = 433 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 15900$	$\lambda_{\text{max.}} = 402 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 11800$	$\lambda_{\text{max.}} = 311 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{ap.}} = 12700$

5.2.3. Essai d'interprétation des spectres UV des vinylogues de thioamides

Nous avons montré en calculant les indices de Wiberg que la liaison hydrogène dans les vinylogues de thioamides de configuration *cis* était forte et qu'elle représentait 10 à 15 % d'une liaison covalente normale. On a pu montrer par exemple que dans les nitroparaffines, la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement NO_2 (λ_m : 260 – 270 nm) n'apparaissait pas sur les spectres des dérivés comportant des substituants NH ou OH susceptibles de former une liaison hydrogène (75).

La très faible solubilité de nos composés dans les solvants apolaires n'a pas permis une étude en fonction des solvants, ce qui nous aurait permis de distinguer aisément les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les travaux de Fabian (67) et Janssen (68) montrent que lorsque le chromophore $>\text{C}=\text{O}$ est remplacé par le chromophore $>\text{C}=\text{S}$, la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ se déplace vers le rouge et qu'au contraire les deux bandes $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ migrent vers le bleu. Ainsi, Janssen attribue pour la bis (diméthylamino)thiocétone $(\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \text{C}=\text{S}$, en solution dans un hydrocarbure saturé, les transitions suivantes :

$n \rightarrow \pi^*$	$\lambda_m = 330$	$\epsilon = 230$
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda_m = 262$	$\epsilon = 15\,100$
$n \rightarrow \sigma^*$	$\lambda_m = 242$	$\epsilon = 10\,000$

Or, les spectres des vinylogues de thioamides ont été mesurés dans un solvant très polaire (éthanol à 96°) et de plus ce sont des composés très conjugués. Les deux phénomènes accentuent encore davantage l'observation faite pour les thioacétones en général, à savoir que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sera encore déplacée vers les grandes longueurs d'onde.

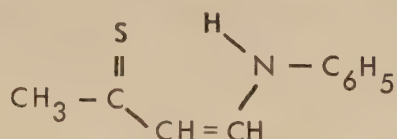
En effet, lorsqu'une molécule est conjuguée, λ_m se déplace vers le visible et d'autant plus que l'une des extrémités du système comporte un accepteur d'électrons et l'autre extrémité un donneur (69).

Il est difficile de séparer le cas de l'azote du reste de la molécule. On sait que les molécules azotées ont tendance à présenter des bandes fortes : ainsi, la nitro-4 aniline (70) a le spectre suivant :

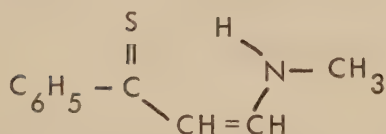
$$\lambda_m : 375 \text{ nm}, \log \epsilon_m : 4,18 \quad \text{et} \quad \lambda_m : 227 \text{ nm}, \log \epsilon_m : 3,86.$$

Il est probable que les fortes intensités de bandes obtenues sont attribuables pour une part à la contribution de l'azote. Il est aussi probable que toutes les contributions dont nous venons de faire mention sont suffisantes pour faire passer la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au-delà de la transition $n \rightarrow \pi^*$, ce qui, il faut le reconnaître, est assez rare. Nos molécules, à cause de la présence du soufre, ne se prêtent pas aisément aux calculs des transitions électroniques. Pour des molécules où les électrons σ ont une grande importance, la méthode Pariser, Parr, Pople (71) que nous avons utilisée peut paraître insuffisante.

D'autre part, nous ne disposons pas de programme CND O/S de Del Bene et Jaffé (72) traitant des atomes de la 3e période. Le calcul P.P.P. utilisant l'interaction de toutes les configurations nous donne les résultats suivants pour les bandes les plus significatives :



$$\lambda_m = 355,40 \quad 270,3 \quad 252,3$$



$$\lambda_m = 364,38 \quad 281,19 \quad 206,35$$

On remarque que la 1ère transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est élevée en comparaison de ce qu'on observe habituellement et confirme l'observation expérimentale selon laquelle un méthyle substitué au carbone porteur de soufre déplace les transitions vers le bleu. Enfin, pour comparer un spectre théorique à un spectre expérimental, il faut avoir effectué ce dernier de préférence dans un solvant non polaire tel qu'un hydrocarbure saturé.

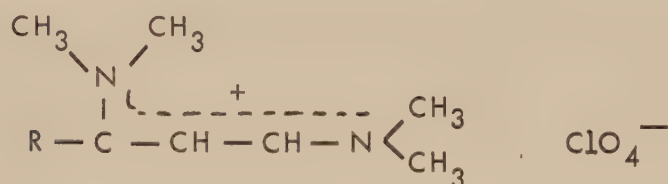
Avec toutes les prudences nécessaires en ce cas, nous allons néanmoins attribuer à la première bande, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la dernière étant $n \rightarrow \sigma^*$. La deuxième bande que nous attribuons à la transition $n \rightarrow \pi^*$ n'apparaît que dans les composés de configuration trans, sous la forme d'une inflexion. L' ϵ apparent de cette bande est donc exagérément surestimé, puisqu'elle est rehaussée par la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ toute proche. Les spectres obtenus sont rassemblés dans le tableau 25 pour les composés cis et dans le tableau 26 pour les composés trans.

■■■■■■■■

CHAPITRE IV

LES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

Nous envisagerons le cas des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium suivants, plus particulièrement étudiés au laboratoire (73)



(1) : R = H

(2) : R = CH₃

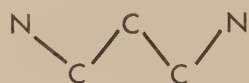
(3) : R = C₆H₅

Ces composés sont des intermédiaires de synthèse intéressants. Ils subissent aisément des réactions nucléophiles : réactions avec les carbanions, les amines (74). On observe aussi, bien qu'il s'agisse de sels, des réactions électrophiles : nitration (74) etc ...

1 - CHARGES ET INDICES DE LIAISON (METHODE ω)

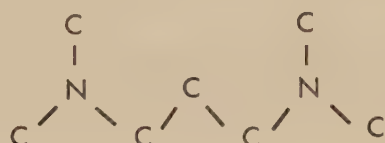
En l'absence de toute donnée expérimentale, les distances interatomiques ont été évaluées à partir d'un calcul Hückel préalable. On prendra 120° comme valeur des angles $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$.

Les spectres de RMN ont suggéré pour ces composés une structure en W :



Le tableau 2 donne la répartition des charges et les indices de liaison π obtenus selon un calcul ω .

On voit que les indices de liaison N_1-C_2 et C_4-N_5 sont de l'ordre de 0,6. On considérera donc que tous les carbones et les azotes des structures (1) et (2) sont coplanaires et que les liaisons consécutives font un angle de 120° .



En ce qui concerne le composé (3) substitué par un phényle, le modèle moléculaire rend compte d'une gêne stérique entre ce groupement et le substituant N,N-diméthyle du carbone 2. Si l'on conserve une disposition plane au squelette des 7 carbones et 2 azotes ci-dessus, on doit envisager une position angulaire du groupement phényle par rapport à ce squelette *.

Nous avons donc fait varier l'angle du cycle benzénique avec le plan de la molécule de 10° en 10° et évalué l'énergie correspondante en utilisant la relation $\beta = \beta_0 \cos \theta$ (12).

La configuration la plus stable a été obtenue pour $\theta = 80^\circ$ (tableau 1).

Au tableau 2 figurent les charges et indices de liaison dans l'hypothèse d'un phényle coplaire et d'un phényle faisant un angle de 80° avec le restant de la molécule.

* ceci est confirmé par les spectres de RMN et UV.

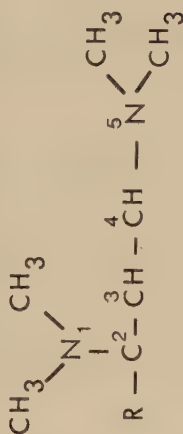
Tableau 1

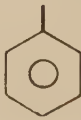
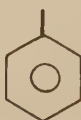
Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle
du cycle benzénique par rapport au plan du restant de la molécule.

Angle du cycle benzénique avec le plan de la molécule	Energie (à l'état fondamental) en unités β
0°	45,862373
10	45,865081
20	45,873397
30	45,889167
40	45,913009
45	45,928230
50	45,945060
60	45,983337
75	46,037757
80	46,050232
90	44,821556

Tableau 2

Répartition des charges et indices de liaison (méthode ω)



Atomes	densité de charges π					Indices de liaison π			
	1	2	3	4	5	1 - 2	2 - 3	3 - 4	4 - 5
R									
H	0,3276	0,2422	-0,2581	0,2422	0,3276	0,6171	0,6264	0,6264	0,6171
CH ₃	0,2705	0,2509	-0,3238	0,2490	0,3150	0,5690	0,5628	0,6617	0,6140
 plan	0,3159	0,2203	-0,2618	0,2272	0,3149	0,5918	0,5801	0,6670	0,6042
 à 80° par rapport au plan du reste de la molécule	0,2725	0,3349	-0,2794	0,2957	0,2769	0,5885	0,6253	0,6498	0,5862

2 - BARRIERES DE ROTATION AUTOUR DES LIAISONS C - N

Une méthode de détermination expérimentale des barrières de rotation consiste à calculer les paramètres thermodynamiques à partir des spectres de RMN (76).

Sandström (77) a étudié les barrières de rotation C-N des amides et thioamides du type :



L'auteur compare les résultats expérimentaux fournis par la RMN à ceux obtenus par un calcul du type ω . La barrière théorique de rotation est assimilée à la différence d'énergie π entre la configuration plane (conjuguée) et l'énergie π du groupement R-CX isolée augmentée de l'énergie du doublet de l'azote

$$\Delta E_{\pi} = E_{\pi}, \text{RCX N(CH}_3)_2 - (E_{\pi} \text{RCX} + 2\alpha_{\text{N}})$$

Dans l'état de transition, le groupement diméthyl-amino a tourné de 90° autour de la liaison C-N et supprimé l'interaction π entre les deux parties de la molécule.

2.1-Amides, thioamide et sel d'amidinium

Comme travail préliminaire, nous avons calculé la répartition des charges et les indices de liaison de quelques composés du type :



en considérant la molécule plane (a) puis en appliquant la relation $\beta = \beta_0 \cos \theta$ à une

partie de la molécule en rotation autour de la liaison C - N jusqu'à 90° (b) (tableau 3).

Nous avons ensuite relié cette différence d'énergie entre les formes (a) et (b) à la barrière de rotation de ces composés (tableau 3 bis).

2.2 - Sels d'(amino-3 allylidène) ammonium

Les barrières de rotation des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium ont été mesurées expérimentalement, en RMN, par Le Botlan (78).

Nous avons tenté une approche théorique par la méthode de Hückel analogue à celle que l'on vient de voir relativement aux amides et thioamides. Ici le problème est plus complexe : nous avons à tenir compte, d'une part de deux barrières C - N pour la même molécule, d'autre part d'un sel, cas où les résultats des calculs sont les plus éloignés des mesures expérimentales.

Le tableau 4 et le graphe ci-après nous montrent que l'écriture la plus conjuguée (I₁) est d'énergie plus basse que l'écriture (I₂) où la conjugaison ne s'étend qu'à l'un des azotes.

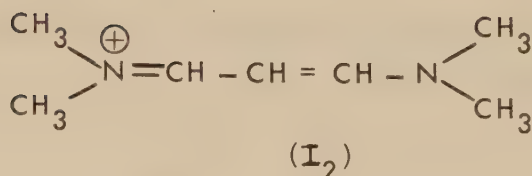
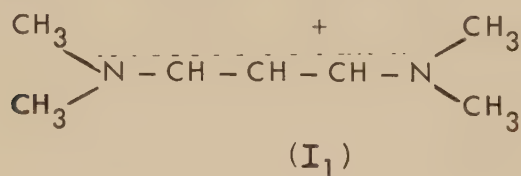


Tableau 3

Charges et indices de liaison

Composé	Conformation plane	Conformation résultant d'une rotation de 90° autour de C—N
N, N — diméthyl- formamide	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 1 a $\text{O} : -0,3301$ $\text{C} : 0,2076$ $\text{N} : 0,1150$ $\text{CH}_3 : 0,0037$ $\text{H} : 0,3720$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,1020$ $\text{C} \rightarrow \text{H} : 0,8953$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0207$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 1 b $\text{O} : -0,2286$ $\text{C} : 0,2285$ $\text{N} : 0,0041$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{H} : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{H} : 0,9694$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0000$
N, N — diméthyl- acétamide	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 2 a $\text{O} : -0,3967$ $\text{C} : 0,2439$ $\text{N} : 0,1022$ $\text{CH}_3 : 0,0030$ $\text{CH}_3 : 0,0030$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0178$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,8579$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0016$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,2340$ $\text{CH}_3 : 0,0444$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 2 b $\text{O} : -0,3141$ $\text{C} : 0,2646$ $\text{N} : 0,0000$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,9271$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,2119$ $\text{CH}_3 : 0,0495$
N, N — diméthyl- thioacétamide	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 3 a $\text{S} : -0,4688$ $\text{C} : 0,2587$ $\text{N} : 0,1432$ $\text{CH}_3 : 0,0049$ $\text{CH}_3 : 0,0049$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0265$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,8154$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0265$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,2378$ $\text{CH}_3 : 0,0570$	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 3 b $\text{S} : -0,3443$ $\text{C} : 0,2791$ $\text{N} : 0,0000$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,9116$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,2885$ $\text{CH}_3 : 0,0651$
Chlorure de N, N — diméthyl- acétamidinium	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 4 a $\text{NH}_2 : +0,2533$ $\text{C} : 0,2888$ $\text{N} : 0,3168$ $\text{CH}_3 : 0,0237$ $\text{CH}_3 : 0,0237$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0800$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,5712$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0867$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,3443$ $\text{CH}_3 : 0,0931$	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $ 4 b $\text{NH}_2 : +0,3834$ $\text{C} : 0,4725$ $\text{N} : 0,0010$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{N} : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,7511$ $\text{N} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,0000$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_3 : 0,3463$ $\text{CH}_3 : 0,1429$

Tableau 3 bis

Barrière de rotation de quelques amides et thioamides

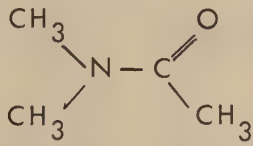
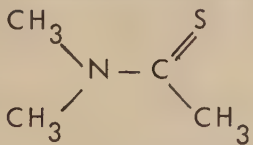
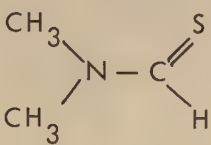
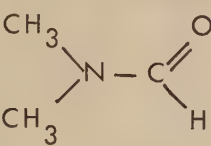
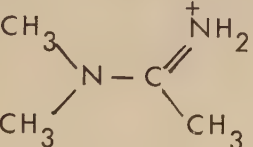
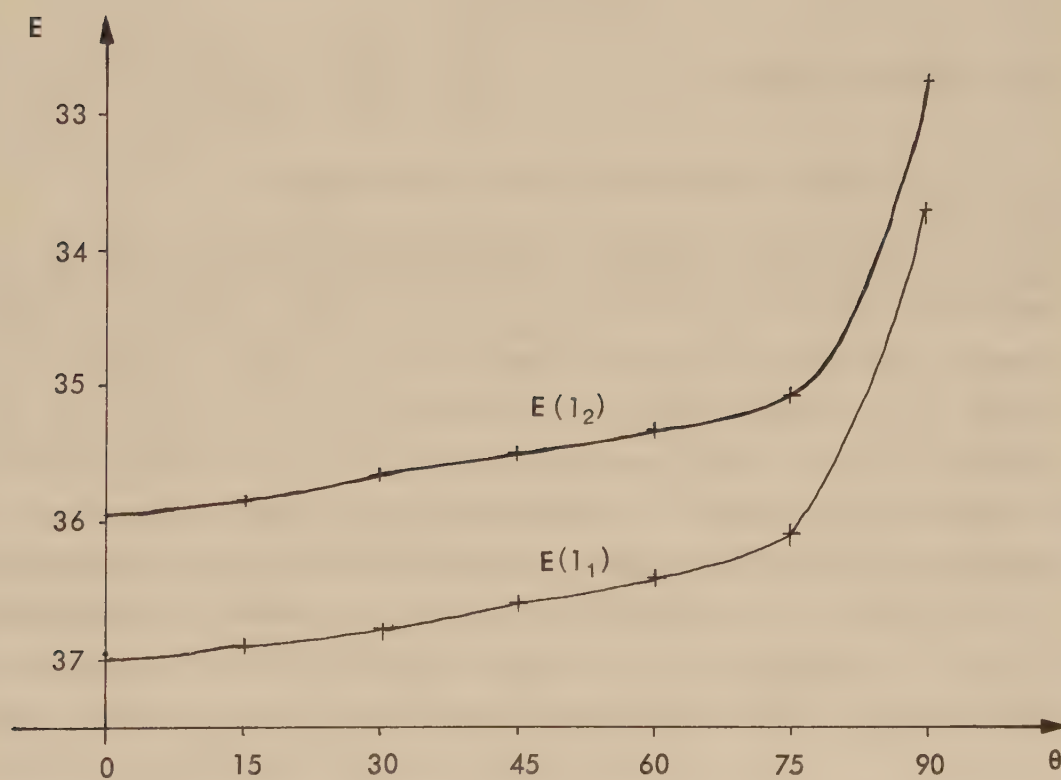
	Valeurs théoriques		Valeurs (79) expérimentales
	ΔE en unités β_0	ΔE en kcal/mole	ΔG^* en kcal/mole
	0,7789	17,16	19,2
	1,10233	24,2	24,5
	1,49414	32,7	26,6
	0,9640	21,21	21,6
	1,2695	27,9	19,8

Tableau 4

$E(1_1)$ représente l'énergie obtenue pour la structure (1_1)

$E(1_2)$ représente l'énergie obtenue pour la structure (1_2)

θ	0	15	30	45	60	75	90
$E(1_1)$	37,0395	36,9847	36,8289	36,6012	36,3540	36,1866	33,7721
$E(1_2)$	35,8970	35,8508	35,7180	35,5216	35,3090	35,1714	32,7772



Les unités sont exprimées en unités $-\beta_0$.

Les barrières de rotation ont donc été calculées sur les formules du type (1₁) (tableau 5).

β_0 a été ajusté à 14,14 Kcal/mole pour obtenir la concordance avec ΔG^* expérimental mesuré pour la barrière N₁ - C₂ (ou A) du composé (2).

On constate que pour les composés (2) et (3) les résultats théoriques sont inversés par rapport aux résultats expérimentaux relativement aux barrières A et B. Dans le cas de ces composés, les mesures de RMN avaient été aussi avancées sous toutes réserves. La conclusion la plus claire est donc qu'il conviendra de réexaminer le problème.

3 - REACTIVITE DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

3.1 - Résultats des calculs

Les résultats des calculs figurent dans les tableaux 6 à 17.

Les composés étudiés sont des sels et, comme le diagramme des charges des tableaux 9b et 12 le montre clairement, les atomes 2, 3 et 4 sont fortement chargés. Pour obtenir un résultat correct, il faut ajouter à l'énergie de perturbation de Klopman, l'énergie due aux charges. Un premier examen des charges frontières de Fukui suffit à montrer que les carbones 2 et 4 subiront des attaques nucléophiles (le carbone 2 des composés (2) et (3) étant le plus réactif), et le carbone 3 des attaques électrophiles. Les calculs d'énergie de Wheland, que nous ne relaterons pas ici, fournissent le même résultat. Seuls les composés substitués (2) et (3) nécessitent un calcul approfondi de manière à mettre en évidence les comportements différents des carbones 2 et 4.

Commentaires des tableaux où figurent les calculs de l'énergie d'interaction de Klopman

Les tableaux 6 à 11 rassemblent les résultats des calculs effectués pour le composé (2) et les tableaux 12 à 17 ceux du composé (3). Les calculs étant similaires dans les deux cas, nous mènerons de pair les commentaires concernant les cas semblables.

Tableaux 6 et 12

Ces tableaux rassemblent le diagramme orbitalaire et des charges des composés (2) et (3) qui se divise en cinq colonnes :

1ère colonne : les numéros des atomes.

2e et 3e colonnes : les coefficients atomiques C_{p_z} respectivement dans la HO et la BV.

4e colonne : charge totale π .

5e colonne : charge totale $\sigma + \pi$.

Le carbone substitué 2 est celui qui possède la charge positive la plus élevée, dans un cas comme dans l'autre. Dans la BV, alors que le coefficient atomique de l'orbitale P_z du carbone 2 est le plus important pour le composé (2), il n'en est pas de même pour le composé (3).

Tableaux 7 et 13

Le calcul de l'énergie d'interaction de Klopman reproduit dans ces tableaux ne tient pas compte de l'énergie due aux charges ; de plus, pour chaque atome concerné, on situe l'azote de l'amine à 3 Å au-dessus de l'atome considéré. Pour le composé (2) l'attaque sur le carbone 2 est favorisée cependant que pour le composé (3) c'est l'atome 4 qui l'emporte légèrement. Il est à noter que les valeurs obtenues pour l'aniline sont particulièrement faibles comparées à celles des amines aliphatiques. Nous allons maintenant détailler les calculs en prenant les amines une par une et en faisant intervenir l'énergie due aux charges.

Tableaux 8 et 14

Les énergies négatives dues aux charges correspondent à une interaction répulsive et attractive dans le cas contraire. L'énergie d'interaction répulsive due aux charges, si elle est suffisamment importante, peut se traduire par une action globale répulsive au niveau de l'énergie totale, somme de l'énergie due aux orbitales et celle due aux charges. L'action de l'aniline semble privilégier une attaque sur le carbone 2 des composés (2) et (3).

Tableaux 9 et 15

L'attaque est également favorisée sur le carbone 2 mais plus nettement pour le composé (2) que pour le composé (3).

Tableaux 10 et 16

La réaction avec la diméthylamine conduit également aux mêmes conclusions ; l'attaque du carbone 2 est toujours favorisée mais pour le composé (3) la différence entre les centres 2 et 4 est infime.

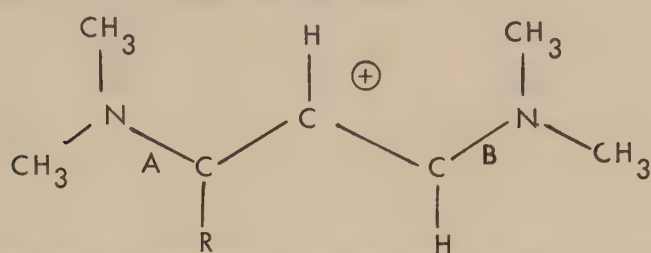
Tableaux 11 et 17

Pour la pipéridine, le carbone 2 semble encore être le centre le plus réactif lors d'une attaque nucléophile.

Il n'est pas besoin de faire des calculs pour se rendre compte qu'avec une attaque électrophile on obtiendrait des résultats exactement inverses et que le centre 3 (le plus répulsif de tous) serait le plus apte à subir une attaque électrophile puisque l'énergie d'interaction deviendrait alors positive.

■■■■■■■■■■

Tableau 5
Barrière de rotation des sels d'(aminoallylidène) ammonium



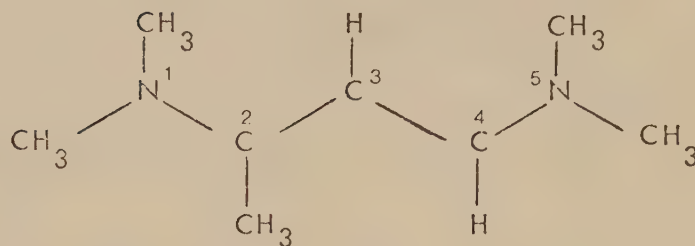
	R	ΔE_{π} en unités β_0	ΔE_{π} en kcal/mole	ΔG^* expérimental	$\Delta E_{\text{total}}^+$ (INDO)	
1	H	1,59	22,48	21,5	—	
2	CH ₃	A	1,28	18,10	18,1	0,05848
		B	1,20	16,97	20	0,05841
3	C ₆ H ₅ (80°)	A	1,19	16,83	21,3	0,0594
		B	1,27	17,96	19,3	0,0571

ΔE^+ exprimé en unité atomique

$\beta_0 = 14,14$ kcal/mole ajusté sur 2_A

Tableau 6

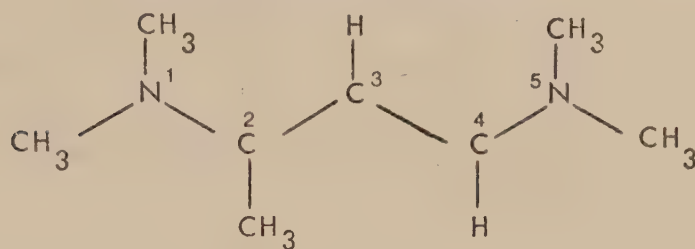
Diagramme orbitalaire du composé 2



	HO -0,5557	BV -0,1256	q_{π}	$q_{\sigma + \pi}$
p_z (1)	0,4872	0,3528	1,5949	5,0656
p_z (2)	0,0704	-0,5871	0,7518	3,7100
p_z (3)	0,5303	-0,0065	1,2499	4,1847
p_z (4)	0,0770	0,5492	0,7931	3,7369
p_z (5)	-0,5550	-0,3349	1,5937	5,0529

Tableau 7

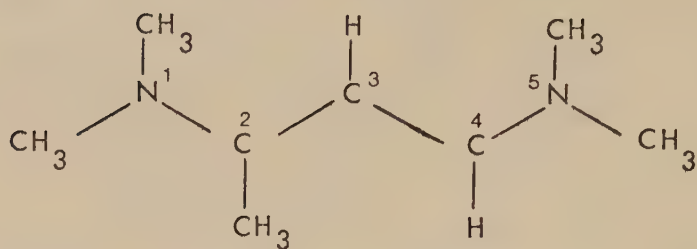
Calcul des énergies de perturbation sous contrôle orbitalaire



$\beta_{C-N} = 19,0944$ $\beta_{N-N} = 10,6080$	ΔE 1	ΔE 2	ΔE 3	ΔE 4	ΔE 5
<u>Aniline</u>					
$E'_{BV} - E_{HO} = 439,1879$	0,0068	0,0575	0,0015	0,0503	0,0063
$E_{BV} - E'_{HO} = 214,4171$					
<u>Méthylamine</u>					
$E'_{BV} - E_{HO} = 529,9873$	0,0499	0,4129	0,01520	0,3614	0,0465
$E_{BV} - E'_{HO} = 250,4984$					
<u>Diméthylamine</u>					
$E'_{BV} - E_{HO} = 524,0261$	0,0464	0,3965	0,0087	0,3470	0,0427
$E_{BV} - E'_{HO} = 233,4303$					
<u>Pipéridine</u>					
$E'_{BV} - E_{HO} = 507,1464$	0,0481	0,4135	0,0080	0,3705	0,0442
$E_{BV} - E'_{HO} = 218,4331$					

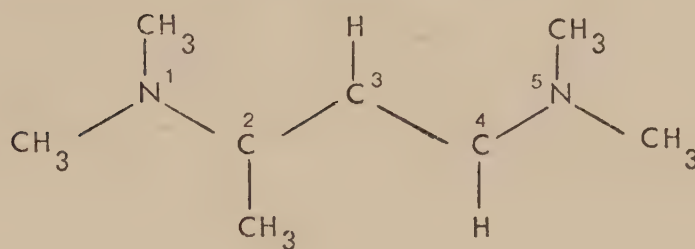
Tableau 8

Réaction avec l'aniline



Réaction avec l'aniline	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE totale
1	0,0068	-0,0652	-0,0584
2	0,0575	0,2885	0,3460
3	0,0015	-0,1837	-0,1822
4	0,0503	0,2617	0,3120
5	0,0063	-0,0526	-0,0463

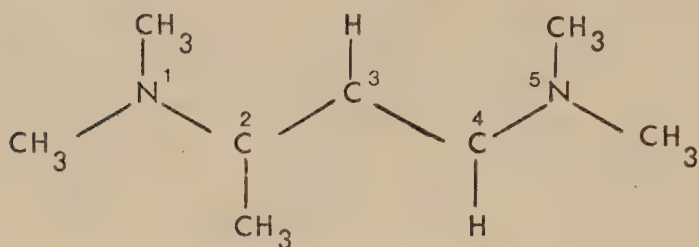
Tableau 9
Réaction avec la méthylamine



Réaction avec la Méthylamine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE totale
1	0,0499	-0,0606	-0,0107
2	0,4129	0,2678	0,6807
3	0,0152	-0,1705	-0,1553
4	0,3614	0,2429	0,6043
5	0,0465	-0,0488	-0,0023

Tableau 10

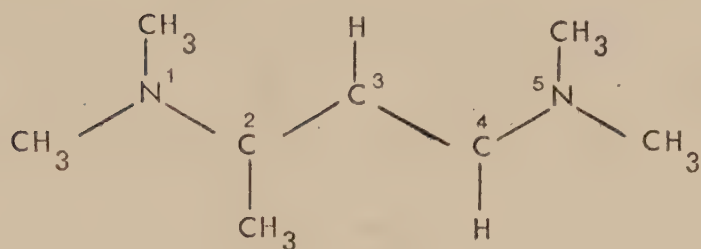
Réaction avec la diméthylamine



Réaction avec la diméthylamine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE totale
1	0,0464	-0,0499	-0,0035
2	0,3965	0,2208	0,6173
3	0,0087	-0,1406	-0,1319
4	0,3470	0,2003	0,5473
5	0,0427	-0,0403	0,0024

Tableau 11

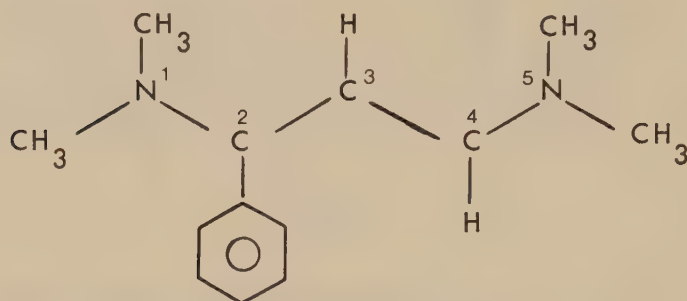
Réaction avec la pipéridine



Réaction avec la pipéridine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE totale
1	0,0481	-0,0541	-0,0060
2	0,4135	0,2391	0,6526
3	0,0080	-0,1523	-0,1443
4	0,3705	0,2169	0,5874
5	0,0442	-0,0436	0,0006

Tableau 12

Diagramme orbitalaire et charges du sel d'(amino-3
phényl-1 allylidène) ammonium.

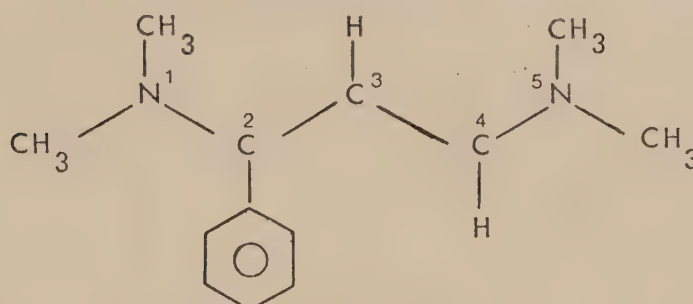


	H O - 0,5486	B V - 0,1066	q_{π}	$q_{\sigma + \pi}$
$p_z (1)$	- 0,4925	- 0,3417	1,5979	5,0628
$p_z (2)$	0,0675	0,5809	0,7374	3,7242
$p_z (3)$	0,5301	0,0434	1,2475	4,1797
$p_z (4)$	0,0853	- 0,5859	0,7899	3,7368
$p_z (5)$	- 0,5508	- 0,3415	1,6009	5,0578

La numérotation des carbones est indépendante des chiffres utilisés par la nomenclature systématique.

Tableau 13

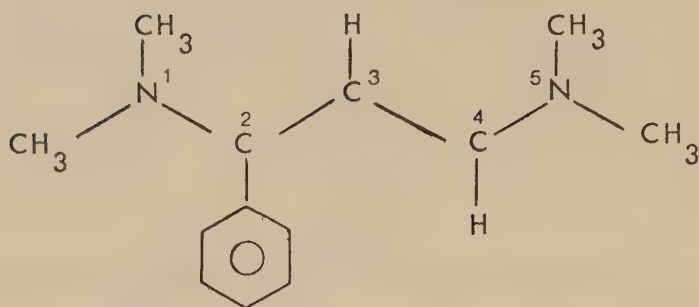
Calcul des énergies de perturbation sous contrôle orbitalaire.



$\beta_{C-N} = 19,0944$ $\beta_{N-N} = 10,6080$	ΔE 1	ΔE 2	ΔE 3	ΔE 4	ΔE 5
<u>Aniline</u> $E'_{BV} - E_{HO} = 434,7327$ $E_{BV} - E'_{HO} = 226,3396$	0,0061	0,0533	0,0018	0,0542	0,0062
<u>Méthylamine</u> $E'_{BV} - E_{HO} = 525,5321$ $E_{BV} - E'_{HO} = 262,4209$	0,0452	0,3859	0,0174	0,3927	0,0462
<u>Diméthylamine</u> $E'_{BV} - E_{HO} = 519,5708$ $E_{BV} - E'_{HO} = 245,3529$	0,04175	0,3693	0,0108	0,3757	0,0429
<u>Pipéridine</u> $E'_{BV} - E_{HO} = 502,6910$ $E_{BV} - E'_{HO} = 230,3556$	0,0431	0,3839	0,01015	0,3906	0,0436

Tableau 14

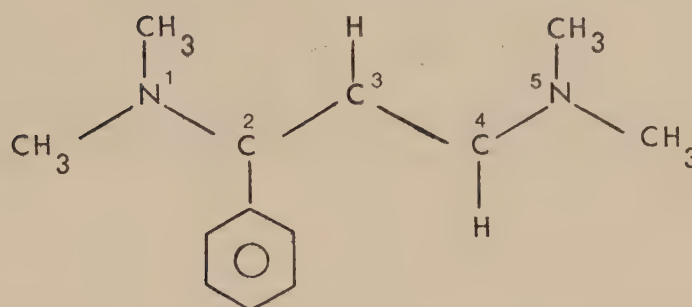
Réaction avec l'aniline



Réaction avec l'aniline	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE Totale
1	0,0061	-0,0624	-0,0563
2	0,0533	0,2744	0,3277
3	0,0018	-0,1788	-0,1770
4	0,0542	0,2618	0,3160
5	0,0062	-0,0575	-0,0513

Tableau 15

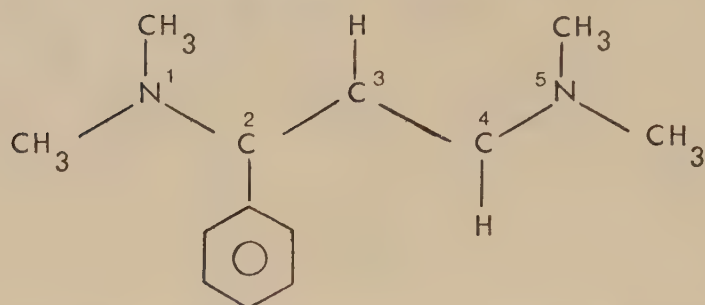
Réaction avec la méthylamine



Réaction avec la méthylamine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE Totale
1	0,0452	-0,0580	-0,0128
2	0,3859	0,2547	0,6406
3	0,0174	-0,1659	-0,1485
4	0,3927	0,2430	0,6357
5	0,0462	-0,0534	-0,0072

Tableau 16

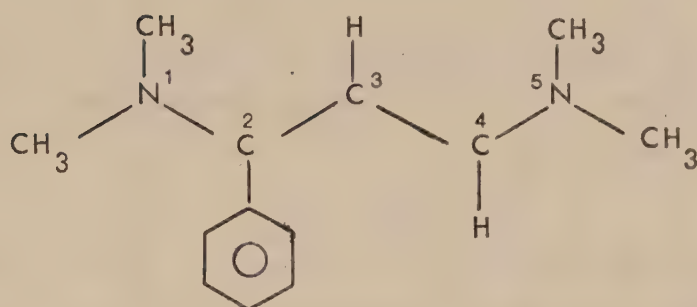
Réaction avec la diméthylamine



Réaction avec la diméthylamine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE Totale
1	0,0417	-0,0478	-0,0061
2	0,3693	0,2099	0,5792
3	0,0108	-0,1368	-0,1260
4	0,3757	0,2003	0,5760
5	0,0429	-0,0440	-0,0011

Tableau 17

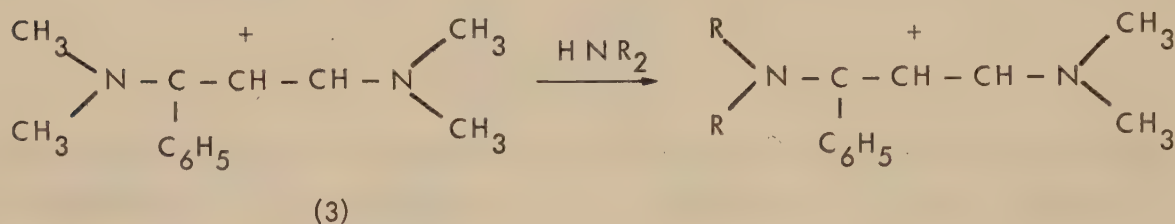
Réaction avec la pipéridine



Réaction avec la pipéridine	ΔE due aux orbitales	ΔE due aux charges	ΔE Totale
1	0,0431	-0,0518	-0,0087
2	0,3839	0,2274	0,6113
3	0,0102	-0,1482	-0,1380
4	0,3906	0,2170	0,6076
5	0,0436	-0,0477	-0,0041

3.2 - Confrontation avec les résultats expérimentaux

A. Reliquet et F. Clesse (74) ont montré que les alkylamines transaminent les composés (3), le site d'attaque étant le carbone 2 :



Les mêmes auteurs ont montré que les arylamines sont sans action décelable sur les composés (3).

Ceci est en bon accord avec la plus grande réactivité calculée du carbone 2 et des alkylamines par rapport respectivement au carbone 4 et aux arylamines.

Les travaux en cours sur les composés 2 semblent aller dans le même sens mais il est encore prématuré pour conclure.

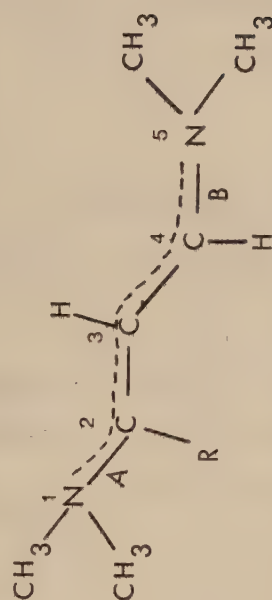
3.3 - Charges et indices de Wiberg (tableau 18)

L'examen des charges "résiduelles" (charges ne participant pas à l'hybridation), montre que les atomes d'azote sont très chargés, lorsque la molécule est plane. L'atome 1 est plus chargé que l'atome 5, quelle que soit la substitution. La présence de l'anion (ClO_4^- en général) ne rend pas facile l'expérimentation de réactions électrophiles.

Par contre, les indices calculés confirment la réactivité de la molécule face aux agents nucléophiles. Le centre 2 est légèrement plus réactif que le centre 4. Les indices de liaison rendent parfaitement compte de l'appauvrissement électronique de la liaison soumise à rotation.

Tableau 18

Charges et indices de Wiberg des sels d'(amino-3 allylidène)ammonium.



R	Rotation	1	2	3	4	5	1 - 2	2 - 3	3 - 4	4 - 5
CH ₃	Plan	3,2826	1,7504	2,2220	1,7705	3,2672	1,3579	1,3200	1,4513	1,3359
	A/90	3,6463	1,7357	2,1725	1,7660	3,1876	1,0121	1,5160	1,3334	1,4824
	B/90	3,2088	1,7479	2,1391	1,7652	3,6143	1,4588	1,2023	1,7071	1,0406
C ₆ H ₅ (80°)	Plan	3,2803	1,7712	2,2163	1,7715	3,2759	1,3638	1,3295	1,4508	1,3727
	A/90	3,6403	1,7595	2,1689	1,7655	3,1969	1,0090	1,5301	1,3304	1,4772
	B/90	3,2083	1,7732	2,1307	1,7677	3,6162	1,4617	1,2135	1,7026	1,0390

Nous nous sommes demandé si l'énergie nécessaire pour dégarnir la liaison en électron ne pouvait pas être reliée à la barrière de rotation. L'étude n'est pas assez avancée pour conclure, mais on constate que $\Delta W(A)$, la différence entre l'indice de Wiberg pour la molécule plane et l'indice obtenu lorsque la liaison A subit une rotation de 90° , varie dans le même sens que les valeurs théoriques obtenues en considérant la variation en énergie totale (voir tableau 19 ci-dessous). Le tableau 18 nous montre encore que lorsque la molécule est plane, la liaison 3-4 est celle qui comporte la plus grande densité électronique. Mais si la liaison N_1-C_2 tourne, la liaison 3-4 se dégarnit au profit respectivement de 2-3 et 4-5, c'est-à-dire qu'on se rapproche de la structure d'un sel d'ammonium quaternaire.

Tableau 19

R	Mode de calcul	liaison A	liaison B
CH ₃	ΔW	0,3458	0,2953
	Calcul théorique (U.A.)	0,05848	0,05841
	résultat expérimental	18,1	20
C ₆ H ₅	ΔW	0,3548	0,3337
	Calcul théorique (U.A.)	0,0594	0,0571
	résultat expérimental	21,3	19,3

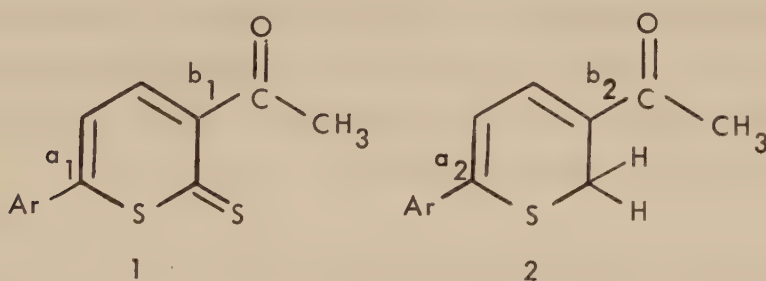
■■■■■■■■

CHAPITRE V

ETUDE DES CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS DE QUELQUES HETEROCYCLES SULFURES

La synthèse d'un composé n'est que la première étape d'une série d'investigations destinée à déterminer sa structure exacte.

Or, il se trouve qu'au laboratoire les renseignements obtenus à partir des spectres de RMN ne nous ont pas toujours permis de préciser la configuration des composés 1 et 2 ci-dessous :

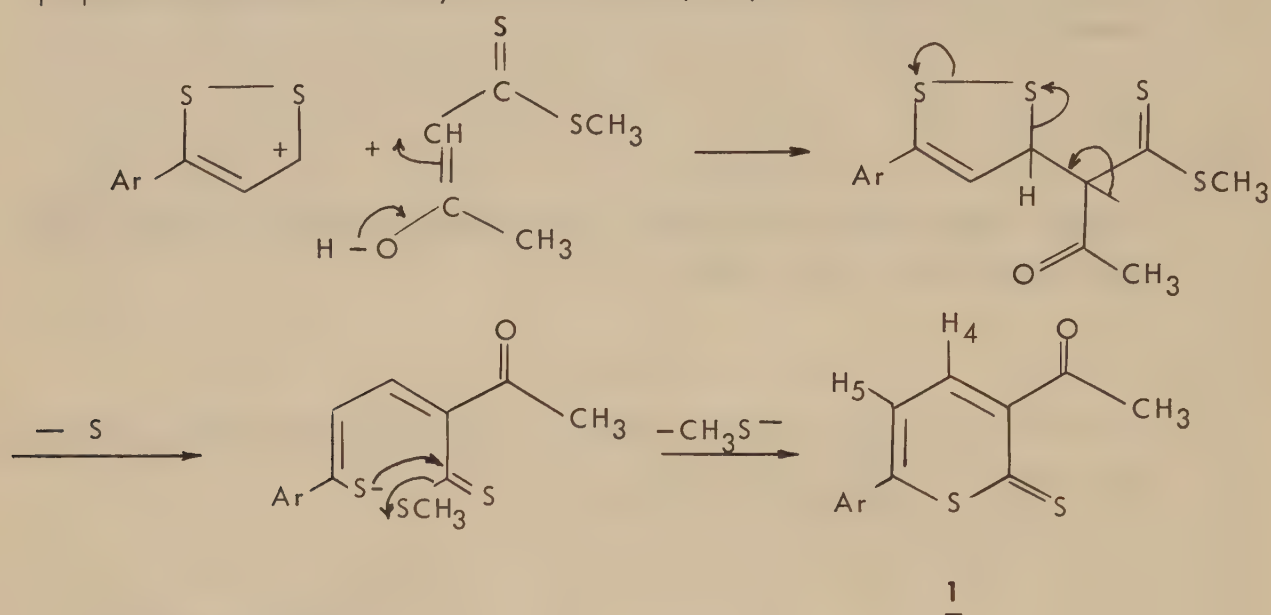


Les optimisations en Hückel ne nous ont pas permis de mettre en évidence une rotation du cycle phényle dans les motifs 1 et 2 comportant ou non le groupement acétyle. Dans notre étude, nous ferons abstraction du cycle phényle, car seul nous intéresse l'angle que fait le groupement acétyle par rapport au restant de la molécule. La minimisation de l'énergie en CNDO n'étant pas une méthode très sûre (114), la détermination de l'angle que fait le groupement acétyle sera déduite de la confrontation entre les moments dipolaires théoriques et expérimentaux.

1 - CONFORMATION DES ACETYL-3 2H - THIOPYRANNETHIONES-2

(ce travail a été effectué au laboratoire en collaboration avec J.C. Meslin).

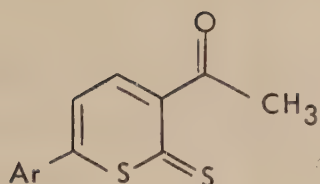
Ces composés s'obtiennent par la condensation de l'hydroxy-3 méthyl-3 propène-2 dithioate de méthyle sur le sel de phényl-3 dithiole-1,2 ylium (96):



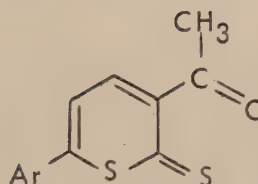
1.1 - Position du problème

L'examen des spectres de RMN du composé 1 montre que les deux hydrogènes H_4 et H_5 constituent un système AB centré aux alentours de 7,30 ppm. La différence de déplacement chimique est faible. Lorsque le bruit de fond est peu important, on arrive à mesurer le couplage : $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$.

Par comparaison avec les spectres des composés homologues, on en déduit que les signaux déplacés vers les champs forts correspondent aux protons en position 5 et les signaux plus déplacés vers les champs faibles aux protons en position 4. Cette analyse se trouve grandement facilitée lorsqu'on examine les charges de ces protons obtenus en calcul CNDO/2 (tableau 2) on constate alors que, quelles que soient les conformations envisagées, c'est le proton en position 4 qui est le plus déblindé. Il reste à savoir si l'on peut choisir entre les conformations "limites" conjuguées A avec l'oxygène et le soufre exocyclique aussi éloigné que possible l'un de l'autre et B avec l'oxygène et le soufre en regard. Avec les renseignements de RMN dont nous disposons, le problème n'est pas très aisé. Ceci nous a amené à aborder le problème en effectuant des calculs théoriques confrontés avec les résultats expérimentaux.

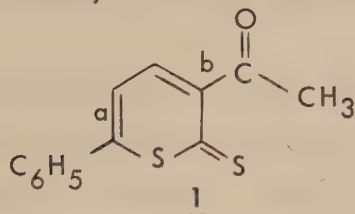


conformation A

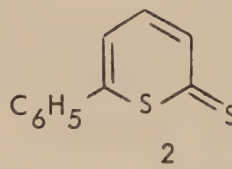


conformation B

En effet, la mesure des moments dipolaires des composés 1 et 2 donne :



$$\mu_1 = 5,45 \text{ D}$$



$$\mu_2 = 5,35 \text{ D}$$

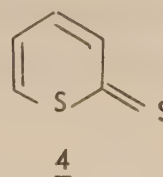
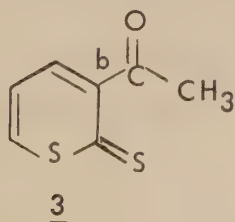
Les résultats obtenus sont très proches et quelque peu surprenants : le composé 1 ayant un carbonyle en plus, on aurait pu s'attendre à un écart plus important. Les seules données expérimentales ne nous permettent pour le moment que d'écarter la conformation B, mais ne permettent pas de connaître l'angle du groupement acétyle par rapport à la conformation de base A.

Nous allons essayer de résoudre le problème en effectuant des calculs de moments dipolaires théoriques.

1.2 - Méthode de calcul

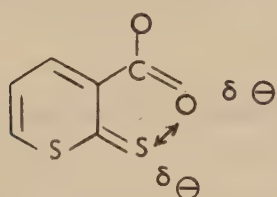
Les calculs effectués font abstraction du groupement phényle aussi bien pour le composé 1 que pour le composé 2, en espérant que l'orientation du noyau phényle soit la même pour les deux composés.

La géométrie utilisée pour le cycle 2H-thiopyran-2-thione correspond à celle proposée dans la référence (93).

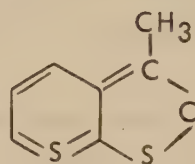


Nous avons reporté sur le tableau 1 les valeurs des moments dipolaires calculés pour les composés 4 et 3 en simulant pour ce dernier une rotation autour de la liaison b de 30° en 30° à partir de la position plane ci-dessus prise comme origine. On peut remarquer que le moment dipolaire calculé varie comme une fonction de ω (angle de rotation du groupement acétyle par rapport au plan du cycle 2H-thiopyrannethione). En admettant la relation $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\mu_3}{\mu_4}$, nous allons pouvoir déterminer la valeur de μ_3 et par suite, graphiquement, l'angle ω .

Dans notre cas, il semble qu'au-delà de 120°, la répartition électronique obtenue à chaque itération ne puisse correspondre à une structure stable pour la molécule relativement au champ autocohérent. En effet, même à 120°, l'oxygène et le soufre exocyclique restent chargés négativement. Contrairement aux composés dithiolylidène-cétones étudiés au laboratoire (80 à 88), il n'est pas possible ici d'envisager la formation d'une liaison soufre-oxygène. La seule structure non ionique envisageable dans la mesure où il faudrait supposer une liaison soufre-oxygène est le composé C; or, expérimentalement, nous n'avons jamais observé un composé de cette nature. L'instabilité de C expliquerait peut-être la divergence des calculs.



B

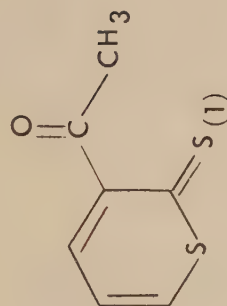


C

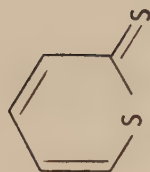
En portant $\frac{\mu_3}{\mu_4}$ en fonction de l'angle de rotation θ du groupement acétyle, on trouve que pour $\frac{\mu_3}{\mu_4} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = 1,018$ on a : $\omega = 47^\circ$. Si les trois premiers points sont bien alignés, les valeurs, correspondant à $\theta = 90^\circ$ et 120° s'éloignent sensiblement de la droite représentative.

Au-delà de 120°, les calculs divergent et on ne peut habituellement pas conclure. Cependant, les calculs effectués pour les différentes configurations de 0 à 120° montrent que les charges totales de l'oxygène et du soufre exocyclique diminuent régulièrement lorsqu'on passe de la conformation plane à la conformation de 120°. Ceci est une manifestation de la répulsion des charges électroniques.

Tableau 1



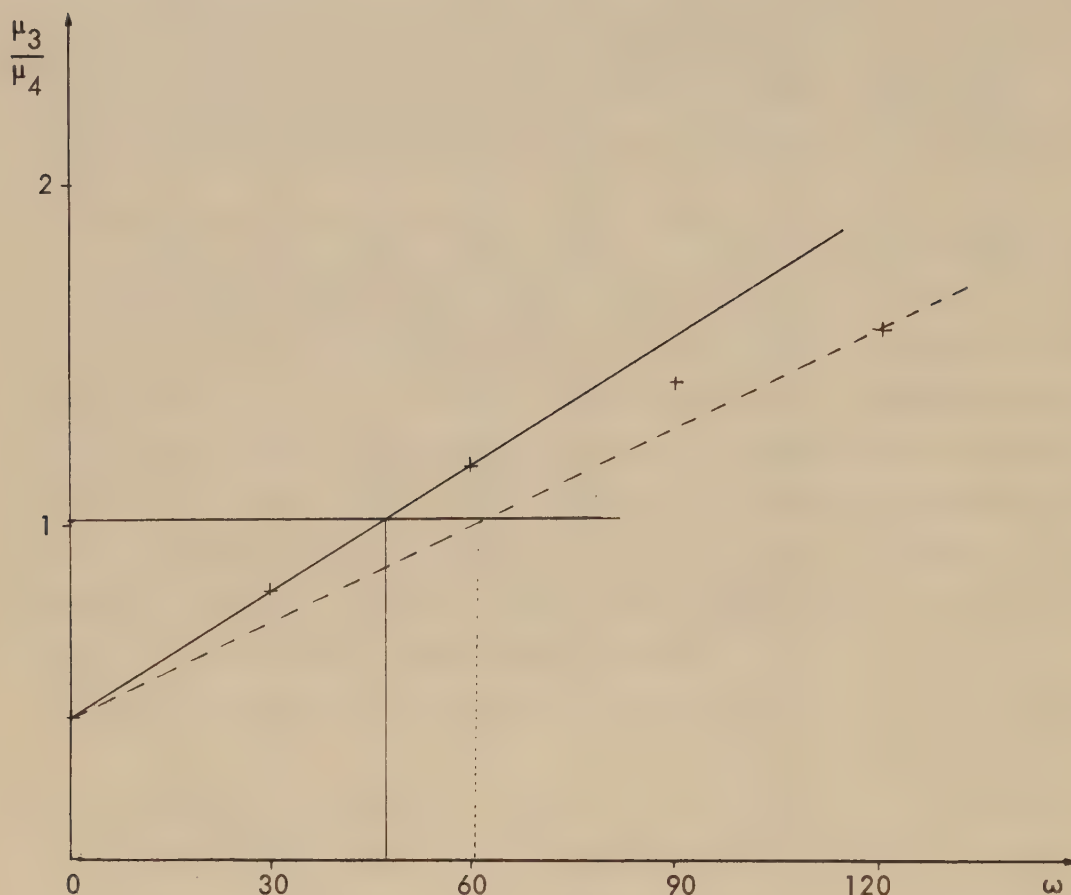
3



4

rotation	charges totales		indices des charges de Wiberg		indices de liaison de Wiberg		$\mu_{calc.}$
	S (1)	O	S	O	C = S	C = O	
0°	6,2283	6,2816	5,0417	5,2757	1,6199	1,8076	1,35717
30°	6,2275	6,2786	5,066	5,2734	1,6075	1,8193	2,5183
60°	6,1941	6,2779	5,0905	5,2749	1,6035	1,8319	3,73309
90°	6,1770	6,2772	5,0872	5,2752	1,6004	1,8341	4,51537
120°	6,1575	6,2627	5,0597	5,2600	1,6170	1,8308	5,00571
Composé 4	6,1847	—	5,1063	—	1,5944	—	3,18505

Variation de $\frac{\mu_3}{\mu_4}$ en fonction de ω .

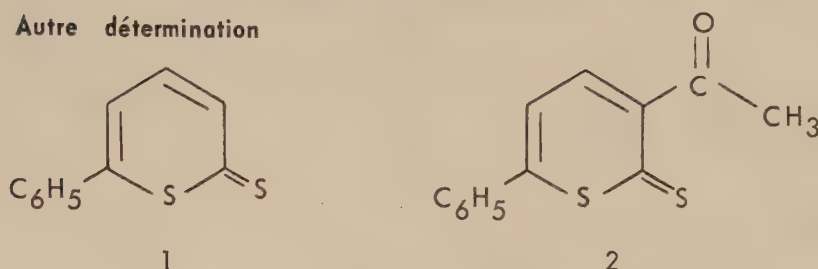


Nous avons déjà vu que les indices de Wiberg étaient indépendants de l'hybridation. Nous avons une confirmation de ce phénomène dans le tableau puisque les valeurs obtenues n'ont pas une relation simple avec la rotation du groupement acétyle.

La distribution des charges étant en relation directe avec les moments dipolaires, ceci expliquerait que les points correspondant à 90° et 120° sur le graphe vu précédemment soient situés en-dehors de la droite $\frac{\mu_3}{\mu_4} = f(\omega)$. Il serait néanmoins dangereux d'écarter ces points sans d'autres arguments que ceux mentionnés

ci-dessus. On notera sur le graphique que ω peut prendre toutes les valeurs comprises entre 47 et 60° si nous tenons compte de tous les points du graphique. Ceci nous amène à rechercher une détermination complémentaire de ω sur des bases différentes.

1.3 - Autre détermination



Il s'agit de résoudre le même problème que précédemment, c'est-à-dire trouver l'angle du groupement acétyle par rapport au cycle thiopyrannique. Nous ferons abstraction du cycle phényle en supposant que sa contribution est la même dans les deux cas, puisqu'en effet la charge de l'hydrogène en position 6 ne change guère lorsqu'on passe de 1 à 2.

Pour 1	$q_{H_6} = 0,9665$	
Pour 2	$q_{H_6} = 0,9661$	0°
	$q_{H_6} = 0,9657$	30°
	$q_{H_6} = 0,9652$	60°
	$q_{H_6} = 0,9654$	90°
	$q_{H_6} = 0,9662$	120°

Etant donné les moments dipolaires expérimentaux importants obtenus ici ($5,35$ D pour 1 et $5,45$ D pour 2), la contribution du phényle pourra être considérée comme négligeable.

Soit μ_1 moment dipolaire du composé 1 et μ_{COCH_3} moment dipolaire du groupement acétyle, nous allons supposer que $\vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_{COCH_3}$.

Nous connaissons μ_1 , il ne reste plus qu'à trouver sa direction, en se servant des composantes de μ_1 obtenues théoriquement.

$$\mu_1 \text{ théorique } \begin{cases} X : -2,51273 \\ Y : 1,95722 \\ Z : 0,0 \end{cases}$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{|\mu_y(1)|}{|\mu_x(1)|} = 0,779$$

$$\varepsilon \simeq 38^\circ \quad (\text{fig. 1}).$$

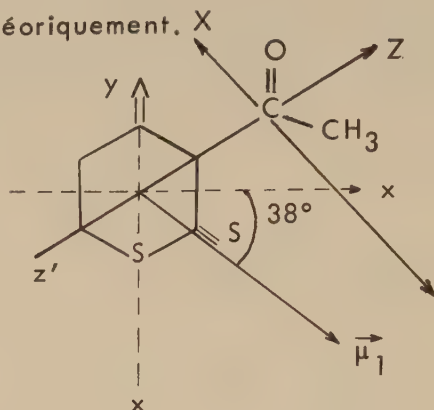


Fig. 1

La figure 2 est une représentation de Newman du composé 2. Elle permet de mettre en évidence l'angle de rotation ω du groupement acétyl par rapport au plan du reste de la molécule.

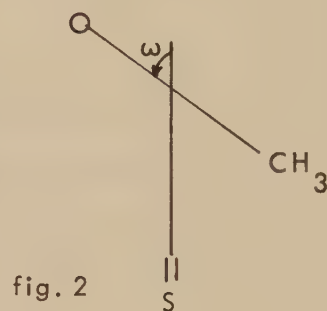


fig. 2

Lors de la rotation, l'oxygène décrit un cercle autour de l'axe $Z'Z$ (fig. 1). On peut donc supposer que le moment dipolaire μ_{COCH_3} décrit un cône droit d'axe $Z'Z$. En se ramenant à un système de coordonnées sphériques, l'étude du phénomène se simplifie considérablement. Choisissons comme origine des coordonnées le carbone porteur de l'oxygène. L'axe $Z'Z$ est confondu avec la liaison $\text{C}-\text{C}$ entre le carbone du carbonyle et le carbone en position 3 du cycle thiopyrannique. A partir des coordonnées de ces atomes, on déduit aisément l'angle que fait cette liaison par rapport à l'axe xx' des anciennes coordonnées, soit 33° . L'axe xx' est dans le plan de la molécule et yy' est perpendiculaire au plan zOx . L'angle de μ_1 est : $90 - (33 + 38) = 19^\circ$ par rapport à xx' soit $\alpha = 19^\circ$.

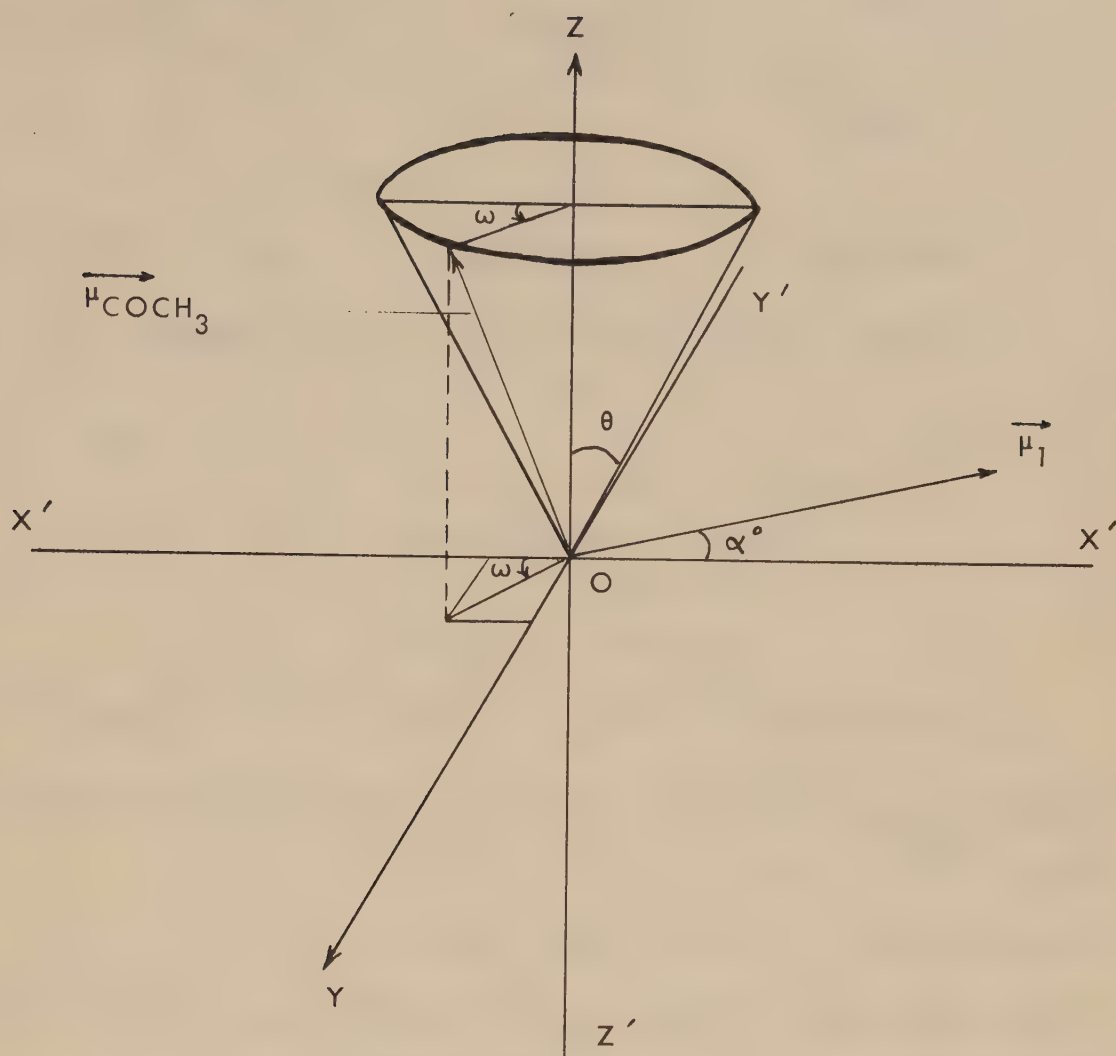
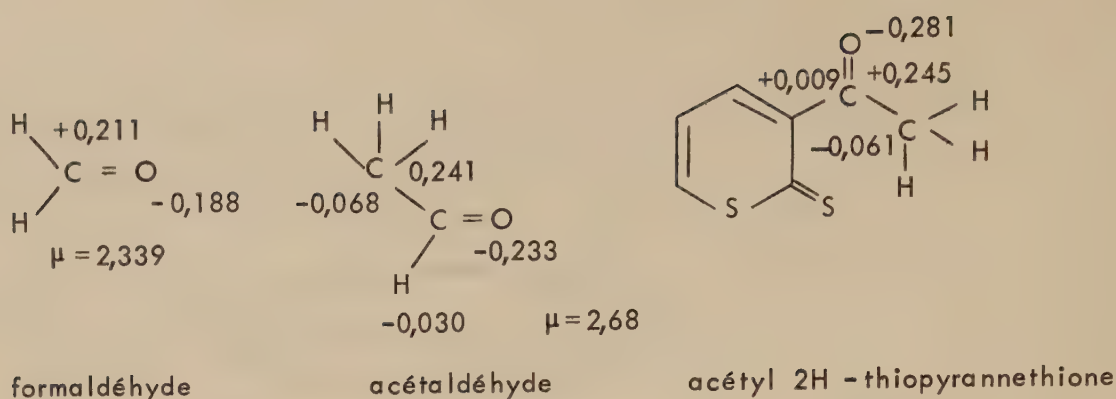


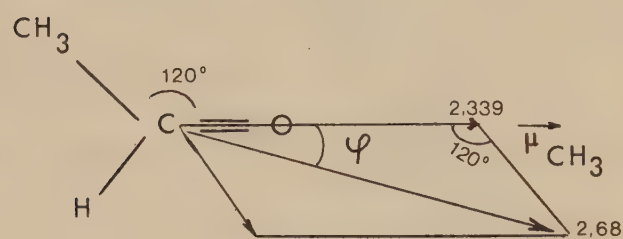
Fig. 3

Détermination de θ

Nous avons choisi pour μ_{COCH_3} la valeur du moment dipolaire de l'acétaldéhyde car la distribution des charges s'en rapproche. μ_{CO} sera assimilé au moment dipolaire du formaldéhyde (94).



en posant $\overrightarrow{\mu_{\text{acétaldéhyde}}} = \overrightarrow{\mu_{\text{CH}_3\text{CO}}}$ et $\overrightarrow{\mu_{\text{formaldéhyde}}} = \overrightarrow{\mu_{\text{CO}}}$



$$\text{on a } (\overline{\mu_{\text{CH}_3\text{CO}}})^2 = (\overline{\mu_{\text{CO}}})^2 + (\overline{\mu_{\text{CH}_3}})^2 - 2 \overline{\mu_{\text{CO}}} \overline{\mu_{\text{CH}_3\text{CO}}} \cos 120^\circ$$

on retient la solution positive de l'équation du second degré et on obtient $\overline{\mu_{\text{CH}_3}} = 0,525$.

En calculant $\overline{\mu_{\text{CH}_3}}^2$ on obtient aisément l'angle $\varphi = 11^\circ$

ce qui permet d'obtenir l'angle θ que fait le moment dipolaire du groupement acétyl par rapport à l'axe ZZ' : $\theta = 60 - 11 = 49^\circ$.

Détermination de ω (fig. 3)

Déterminons les composantes de $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$.

$\vec{\mu}_1$ moment dipolaire du composé non substitué

$\vec{\mu}_2$ moment dipolaire du composé substitué.

On aura : $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 + \vec{\mu_{\text{COCH}_3}}$.

Sur les différents axes on a :

$$\vec{\mu}_1 \begin{cases} X : -\mu_1 \cos \alpha \\ Y : 0 \\ Z : \mu_1 \sin \alpha \end{cases}$$

$$\vec{\mu}_{\text{COCH}_3} \begin{cases} X : \mu_{\text{COCH}_3} \sin \theta \cos \omega \\ Y : \mu_{\text{COCH}_3} \sin \theta \sin \omega \\ Z : \mu_{\text{COCH}_3} \cos \theta \end{cases}$$

d'où

$$\vec{\mu}_2 \begin{cases} X : -\mu_1 \cos \alpha + \mu_{\text{COCH}_3} \sin \theta \cos \omega \\ Y : +\mu_{\text{COCH}_3} \sin \theta \sin \omega \\ Z : \mu_1 \sin \alpha + \mu_{\text{COCH}_3} \cos \theta \end{cases}$$

$$\bar{\mu}_2^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

$$\bar{\mu}_2^2 = \mu_1^2 \cos^2 \alpha + (\mu_{\text{COCH}_3})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \omega - 2\mu_1 \cos \alpha \cdot \mu_{\text{COCH}_3} \sin \theta \cos \omega + (\mu_{\text{COCH}_3})^2 \sin^2 \theta \sin^2 \omega + (\mu_1 \sin \alpha + \mu_{\text{COCH}_3} \cos \theta)^2$$

$$\bar{\mu}_2^2 = (\bar{\mu}_1 \cos \alpha)^2 + (\bar{\mu}_{\text{COCH}_3} \sin \theta)^2 - 2(\bar{\mu}_1 \cos \alpha)(\bar{\mu}_{\text{COCH}_3} \sin \theta) \cos \omega + (\bar{\mu}_1 \sin \alpha + \bar{\mu}_{\text{COCH}_3} \cos \theta)^2$$

avec $\bar{\mu}_1 = 5,35$ $\bar{\mu}_2 = 5,45$ (valeurs expérimentales).

$\alpha = 19^\circ$ $\theta = 49^\circ$

On obtient finalement $\cos \omega = 0,5974$

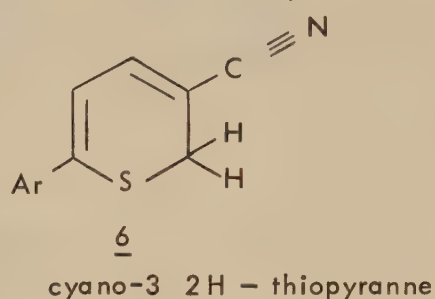
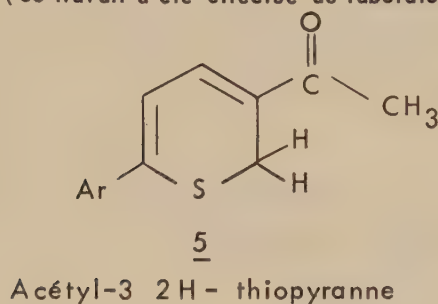
$$\underline{\omega = 53^\circ}$$

Ce résultat est en bon accord avec la détermination précédente.

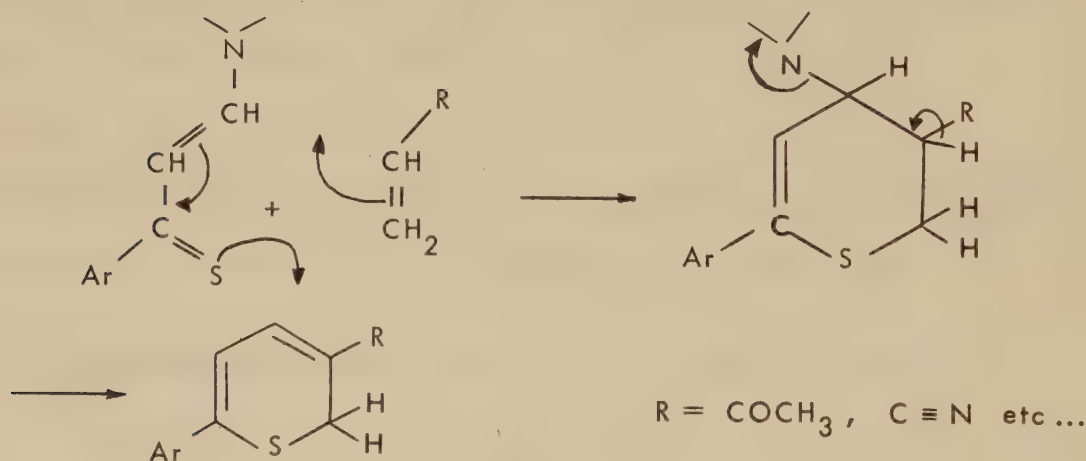
L'acétyl-3 2H - thiopyrannethione -2 présente donc la conformation A, le groupement acétyle faisant un angle de l'ordre de 50° par rapport au plan du restant de la molécule.

2 - CONFORMATION DES ACETYL-3 2H- THIOPYRANNES

(ce travail a été effectué au laboratoire en collaboration avec J.P. Pradère)



Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, ces composés dérivent d'une réaction de Diels-Alder entre un vinylogue de thioamide et un diénophile (62).



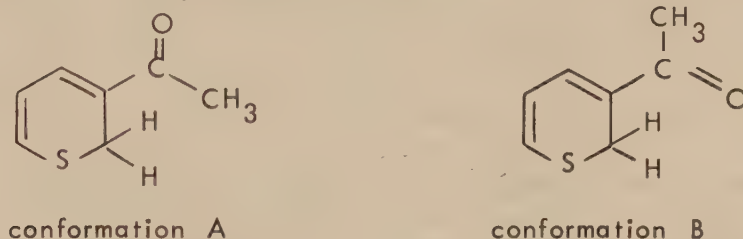
2.1 - Position du problème

Les détails concernant la géométrie choisie figurent en appendice. La molécule est plane et les hydrogènes explicités se trouvent situés de part et d'autre du plan du cycle et sont symétriques par rapport à ce plan. Le but de ce travail est, comme pour le paragraphe précédent, de rechercher la conformation de l'acétyl-3 2H - thiopyranne, ce qui revient à déterminer l'angle du plan du groupement

acétyle par rapport au plan du restant de la molécule. Ne disposant pas de composé avec $R = H$, le problème sera abordé différemment.

2.2 - Méthode de détermination de la conformation de l'acétyl-3 2H - thiopyranne

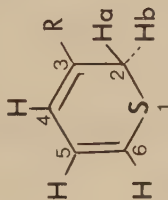
Sur le tableau 3 se trouvent le diagramme des charges totales des principaux atomes des molécules étudiées ainsi que les moments dipolaires calculés. Généralement, les moments dipolaires calculés par la méthode C N D O sont inférieurs aux moments dipolaires expérimentaux correspondants. Le moment dipolaire expérimental de l'acétyl-3 phényl-6 2H - thiopyranne est de 1,74 D



Ceci exclut la conformation B pour laquelle, théoriquement, nous obtenons 3,44 D (pour la molécule plane).

Nous avons simulé la rotation du phényle de 30° en 30° . La valeur expérimentale étant dépassée dès 60° , nous considérerons qu'il y a une certaine indétermination entre 0° et 30° . Si nous examinons les charges totales des hydrogènes Ha et Hb (lors de la rotation Hb et l'oxygène se trouvent du même côté du plan du restant de la molécule lors de la rotation), on a des charges rigoureusement égales pour les molécules dont les substituants sont : $R = H$, $R = C \equiv N$ et $R = COCH_3$ (à 0° et 180°). Dans tous ces cas, les moments dipolaires sont dans le plan de la molécule. Dans les autres cas, l'hydrogène Hb possède une charge nette positive beaucoup plus grande que Ha. En terme de résonance magnétique nucléaire, nous dirons que Hb est plus déblindé que Ha. Si le groupement acétyle n'était pas plan, cela entraînerait une non équivalence. Or, le spectre de RMN de ce composé fait apparaître pour les deux protons Ha et Hb un singulet, et comme nous avons déjà exclu la conformation B, l'acétyl-3 2H - thiopyranne est donc une molécule plane avec la conformation A.

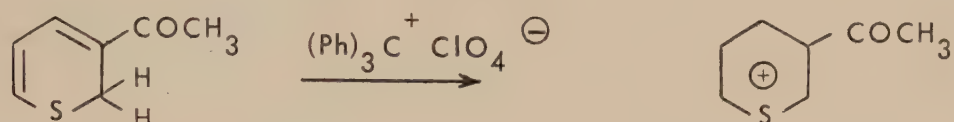
Tableau 2
Diagramme des charges et moments dipolaires calculés des 2 H - thiopyranes



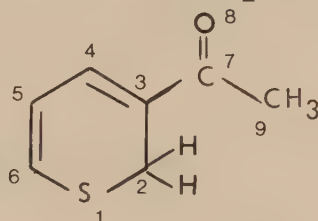
	1	2	3	4	5	6	Ha	Hb	$\mu_{\text{théorique D}}$
R = H	6,1331	4,1189	3,9495	4,0201	3,9517	4,0387	0,8905	0,8905	1,904
R = C $\equiv$ N	6,1280	4,1151	3,9277	4,0034	3,9619	4,0312	0,8863	0,8863	1,805
R = COCH ₃	0°	6,1320	4,1126	3,9959	3,9757	3,9726	0,8918	0,8918	1,3904
	30°	6,1330	4,1143	3,9855	3,9872	3,9674	0,8916	0,8896	1,7376
	60°	6,1337	4,1182	3,9675	4,0102	3,9566	0,8901	0,8853	3,3882
	90	6,1343	4,1179	3,9587	4,0235	3,9511	0,8898	0,8813	2,8917
	120	6,1348	4,1109	3,9650	4,0168	3,9565	0,8909	0,8807	3,1951
	150	6,1343	4,1017	3,9801	3,9991	3,9671	0,8913	0,8844	3,3885
	180	6,1330	4,0981	3,9895	3,9895	3,9724	0,8891	0,8891	3,4487

2.3 - Interprétation de l'oxydation des 2H - thiopyranes

Lorsqu'on fait agir sur l'acétyl-3 2H-thiopyranne le perchlorate de triphénylméthyle, on obtient un sel de thiopyrylium.



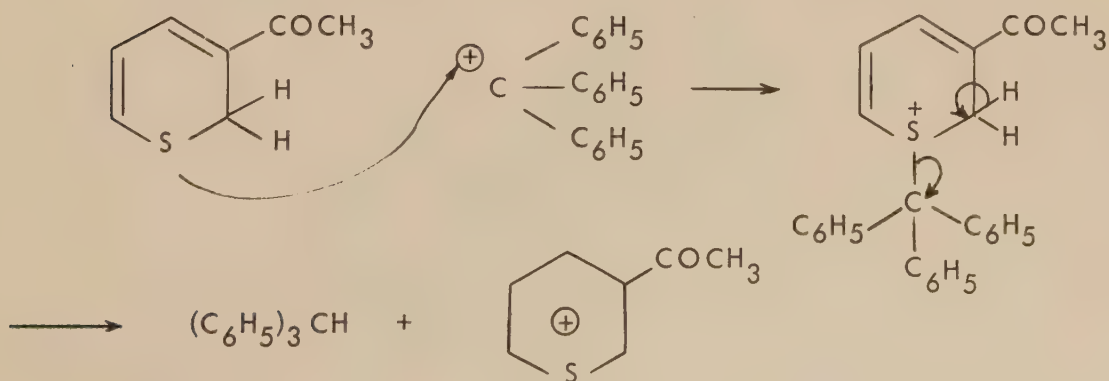
L'examen des orbitales frontières montre que c'est le soufre qui a de très loin le plus important coefficient atomique Cp_z situé dans la plus haute orbitale occupée



Cp_z	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HO -0,3639	0,6729	-0,1426	0,3500	0,2438	-0,3382	-0,2973	-0,0182	-0,2338	0,0014
BV -0,0332	-0,1459	0,0430	0,4185	-0,4195	-0,3190	0,4303	0,2729	-0,3477	0,0071

L'action du perchlorate de triphénylméthyle débute donc probablement par une attaque électrophile. La notion de charges frontières de Fukui suffit pour envisager cette attaque sur le soufre.

Cette remarque nous permet de proposer le mécanisme suivant :



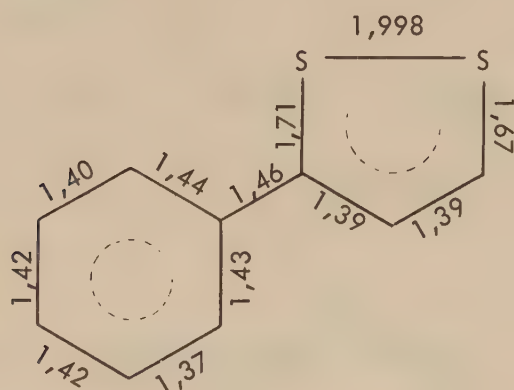
APPENDICE I

GEOMETRIES ADOPTEES

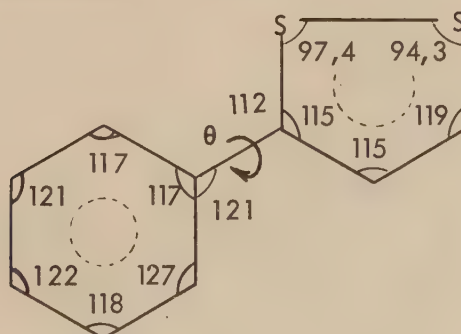
Remarques : les hydrogènes non explicités se trouvent dans les plans bissecteurs à 1.08 Å du carbone auxquels ils sont liés.

1 - SEL DE PHENYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

a - distances interatomiques



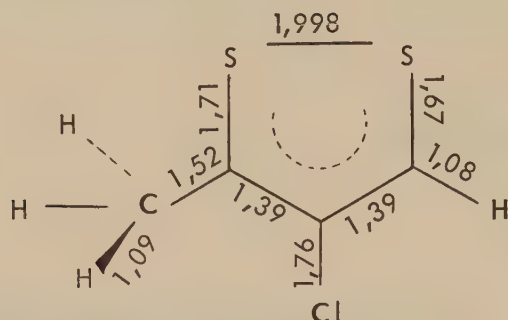
b - angles des liaisons



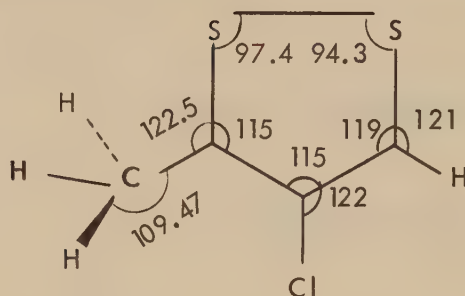
$$\theta = 27^\circ$$

2 - SEL DE CHLORO-4 METHYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

a - liaisons interatomiques

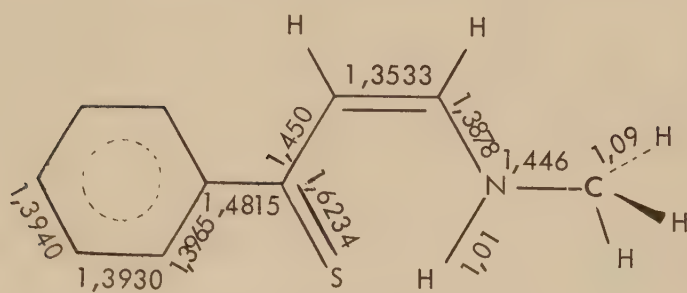


b - angles des liaisons

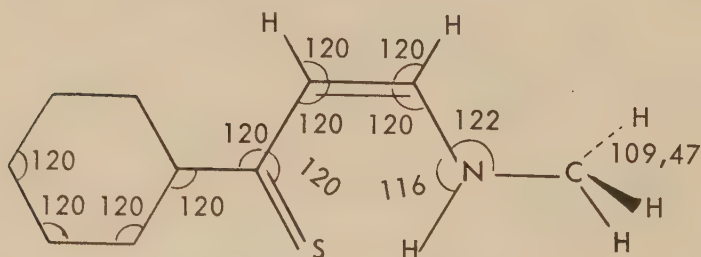


3 - METHYLAMINO-3 PHENYL-1 PROPENE - 2 THIONE - 1

a - liaisons interatomiques



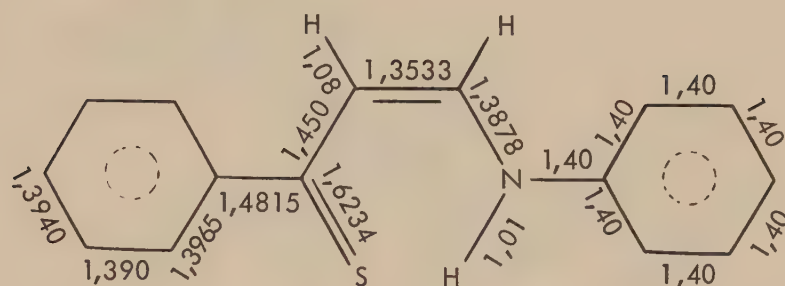
b - angles des liaisons



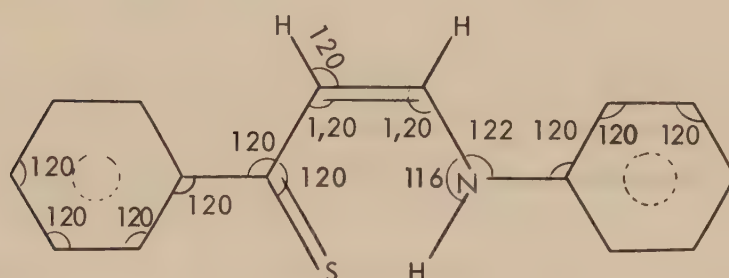
Angle entre les plans C - C - N et C - N - CH₃ = 60°
C du méthyle : hybridation tétraédrique.

4 - ANILINO-3 PHENYL-1 PROPENE-2 THIONE-1

a - distances interatomiques



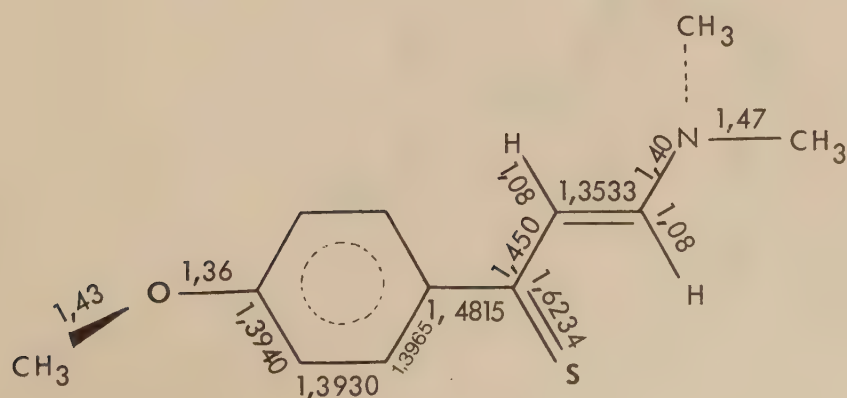
b - angles des liaisons



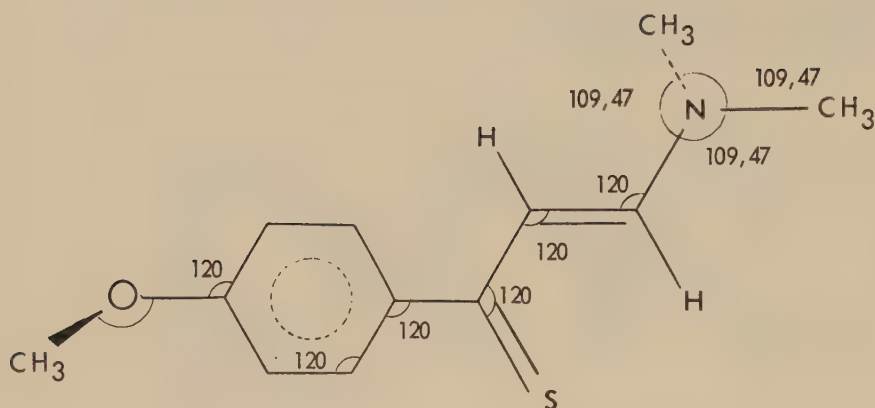
Le groupement $N - C_6H_5$ fait un angle de 60° avec le plan du restant de la molécule.

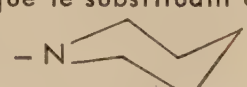
5 - p-METHOXYPHENYL-1 DIMETHYLAMINO-3 PROPENE-2 THIONE-1

a - distances interatomiques



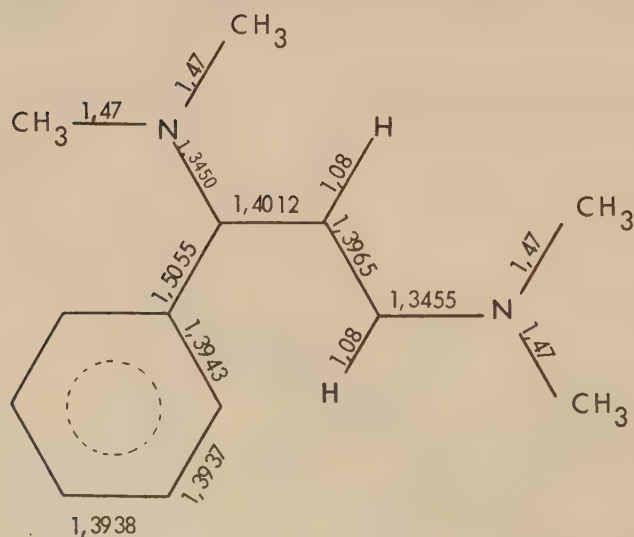
b - angles des liaisons



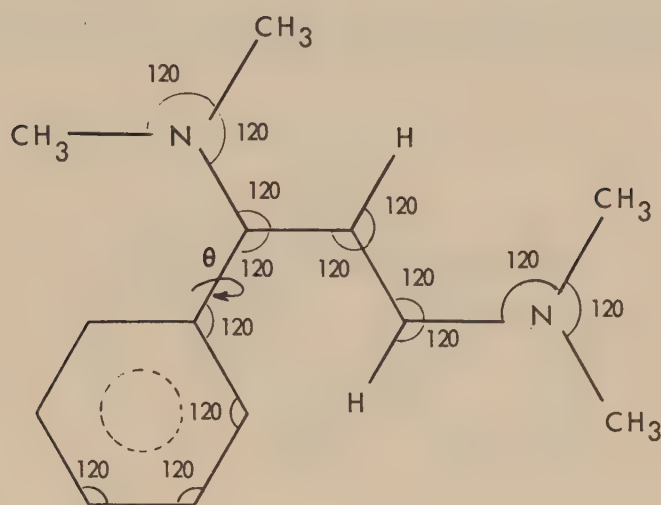
Le plan $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}$ a été pris perpendiculaire au plan du restant de la molécule. L'azote a une hybridation tétraédrique. Lorsque le substituant aminé est pipéridino, nous avons retenu la conformation trans : 

6 - SEL DE PHENYL-1 (AMINO-3 PHENYL-1 ALLYLIDENE) AMMONIUM

a - distances interatomiques



b - angles des liaisons



$$\theta = 80^\circ$$

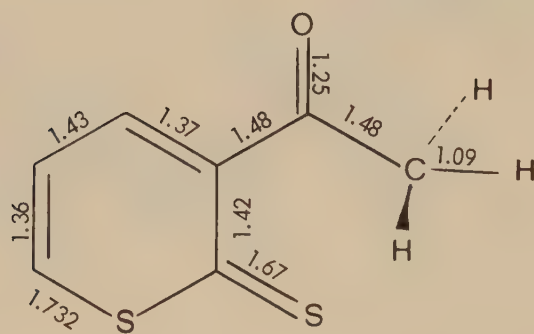
Le carbone des méthyles est hybridé tétraédriquement

$$\angle \text{H} - \text{C} - \text{H} \text{ et } \angle \text{N} - \text{C} - \text{H} = 109^\circ 47'$$

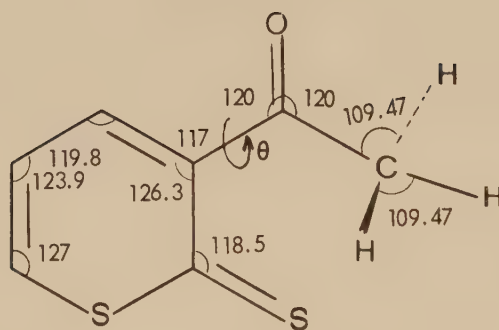
distance $\text{H} - \text{C} = 1.09 \text{ \AA}$ dans les méthyles.

7 - ACETYL - 3 2 H- THIOPYRANNE THIONE-2

a - distances interatomiques



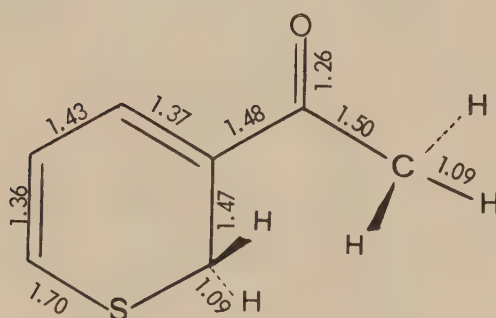
b - angles des liaisons



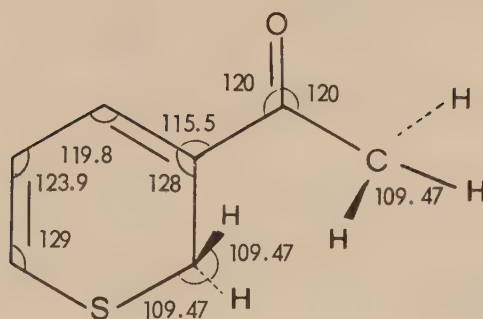
$$\theta = 48^\circ$$

8 - ACETYL - 3 2 H - THIOPYRANNE

a - distances interatomiques

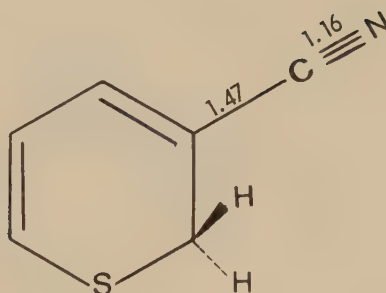


b - angles des liaisons

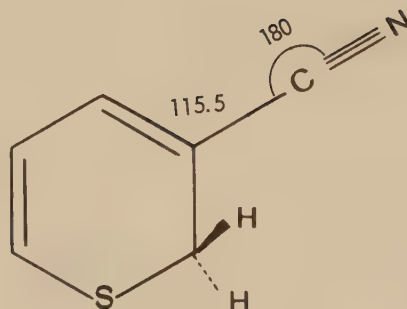


9 - CYANO-3 2H - THIOPYRANNE

a - distances interatomiques



b - angles des liaisons



Les valeurs non reportées correspondent à celles du composé précédent.

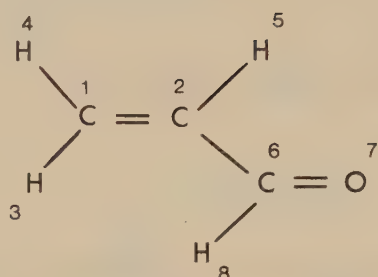
APPENDICE II

DIAGRAMME ORBITALAIRE DES REACTIFS

1 - AMINES

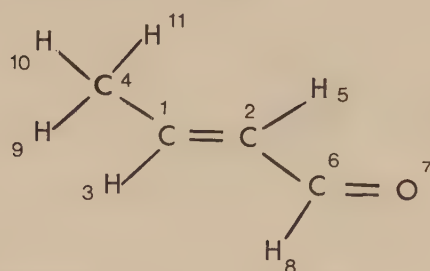
	HO	B V	q_{π}	$q_{(\sigma + \pi)}$	$q_{\sigma} (H)$
aniline	-0,4678	0,1442	1,0443	5,2185	0,9174
$Cp_z (N)$	-0,2214	0,0569			
méthylamine	-0,5248	0,2889	1,4601	5,2028	0,9217
$Cp_z (N)$	-0,6413	0,1979			
diméthylamine	-0,4976	0,2794	1,4727	5,1672	0,9241
$Cp_z (N)$	-0,6067	0,1491			
Pipéridine	-0,4737	0,2525	1,5327	5,1811	0,9319
$Cp_z (N)$	-0,5994	0,1402			

2 - ALDEHYDE ACRYLIQUE



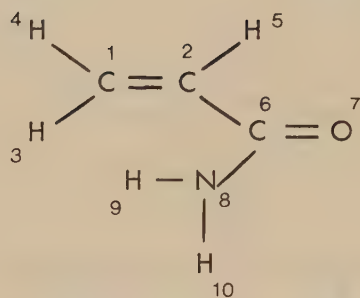
	HO	BV	q_{σ}	$q_{(\sigma + \pi)}$
	-0,5274	0,0875		
$Cp_z(1)$	-0,5859	0,6030	0,9522	4,0022
$Cp_z(2)$	-0,4915	-0,4049	1,0086	4,0398
$Cp_z(6)$	0,2908	-0,4669	0,8477	3,7635
$Cp_z(7)$	0,5750	0,5045	1,1915	6,2282

3 - ALDEHYDE METHYLACRYLIQUE



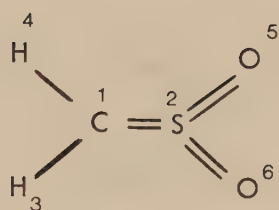
	HO	BV	q_{π}	$q_{(\sigma + \pi)}$
	- 4,880	0,0871		
Cpz (1)	0,5160	0,5990	0,9193	3,9530
Cpz (2)	0,5319	- 0,4086	1,0541	4,0694
Cpz (6)	- 0,2143	- 0,4313	0,8431	3,7629
Cpz (7)	- 0,5177	0,4737	1,2072	6,2395

4 - ACRYLAMIDE



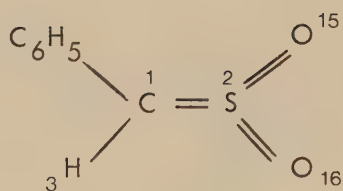
	HO	BV	q_{π}	$q_{(\sigma + \pi)}$
	-0,4757	0,1082		
Cpz (1)	0,2509	-0,6422	0,9625	4,0056
Cpz (2)	0,1674	0,4880	1,0065	4,0594
Cpz (6)	-0,2293	0,3995	0,8047	3,6338
Cpz (7)	0,7230	-0,3907	1,3944	6,3603
Cpz (8)	0,5777	-0,1928	1,8319	5,2517

5 - SULFENE



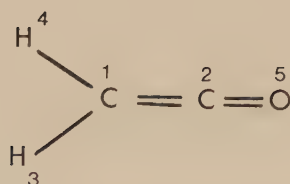
	HO	BV	$q_{(\sigma+\pi)}$
	-0,5513	0,0551	
Cpz (1)	0,7635	-0,4607	4,1752
Cpz (2)	0,2985	0,7677	5,5890
Cpz (5)	-0,2394	-0,3122	6,2063
Cpz (6)	-0,2394	-0,3122	6,2063

6 - PHENYLSULFENE



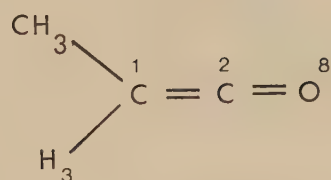
	H O	B V	$q(\sigma + \pi)$
	- 0,4339	0,0381	
Cpz (1)	- 0,4508	- 0,3869	4,1045
Cpz (2)	- 0,3065	0,7067	5,6371
Cpz (15)	0,1081	- 0,2787	6,2381
Cpz (16)	0,1698	- 0,2796	6,1742

7 - CETENE



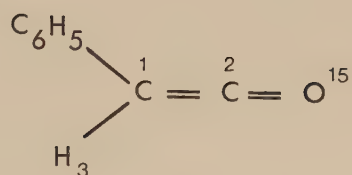
	HO	BV	$q(\sigma + \pi)$
	- 0,4667	0,2238	
Cpz (1)	- 0,7349	0,5745	4,2746
Cpz (2)	- 0,2962	0,7499	3,6538
Cpz (5)	0,6100	0,3280	6,2150

8 - METHYLCETENE



	H O	B V	q (σ+π)
	— 0,4283	0,2070	
Cpz (1)	— 0,6713	0,5101	4,2034
Cpz (2)	— 0,3290	0,7112	3,6721
Cpz (8)	0,5458	— 0,3203	6,2162

9 - PHENYLACETYLENE

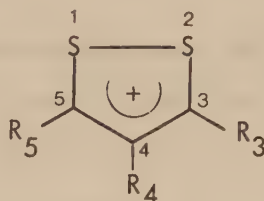


	HO	BV	$q(\sigma + \pi)$
	-0,3945	0,1250	
Cpz (1)	-0,5325	-0,1634	4,2077
Cpz (2)	0,3044	0,4461	3,6565
Cpz (15)	0,4268	-0,2265	6,2086

CONCLUSIONS

SELS DE DITHIOLE- 1,2 YLIUM

A quelques exceptions près, les énergies de localisation calculées selon Wheland rendent bien compte des résultats expérimentaux. Conformément à l'expérience, celles-ci prévoient d'une façon générale que les attaques nucléophiles seront subies en 3 et 5 et que les attaques électrophiles se porteront en 4 :



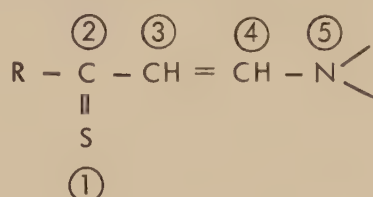
Avec un seul substituant R₃ (R₄ = R₅ = H), à l'exception du méthyle qui pose des problèmes particuliers, le calcul prévoit une attaque nucléophile favorisée sur le carbone 5 non substitué ; les faits expérimentaux sont en accord avec ces prévisions. Lorsque le cation dithiolylium est disubstitué en 3 et 5 (R₄ = H), selon la nature de ces substituants, le calcul prévoit un seul site d'attaque (3 ou 5) ou deux (3 et 5) : l'expérimentation est généralement conforme.

Les calculs des coefficients atomiques des plus basses orbitales vacantes (BV) confirment aussi par exemple que pour les sels de dithiolylium substitués par un groupement aromatique (R₃ = aromatique, R₄ = R₅ = H) les coefficients de l'atome 5 l'emportent sur ceux de 3 (le réactif nucléophile se portera donc en 5). On constate l'inverse lorsque R₃ est un substituant méthyle.

Les résultats des calculs de l'énergie d'interaction entre sels de dithiolylium et amines (réactifs nucléophiles) selon Klopman sont aussi en bon accord avec les données expérimentales.

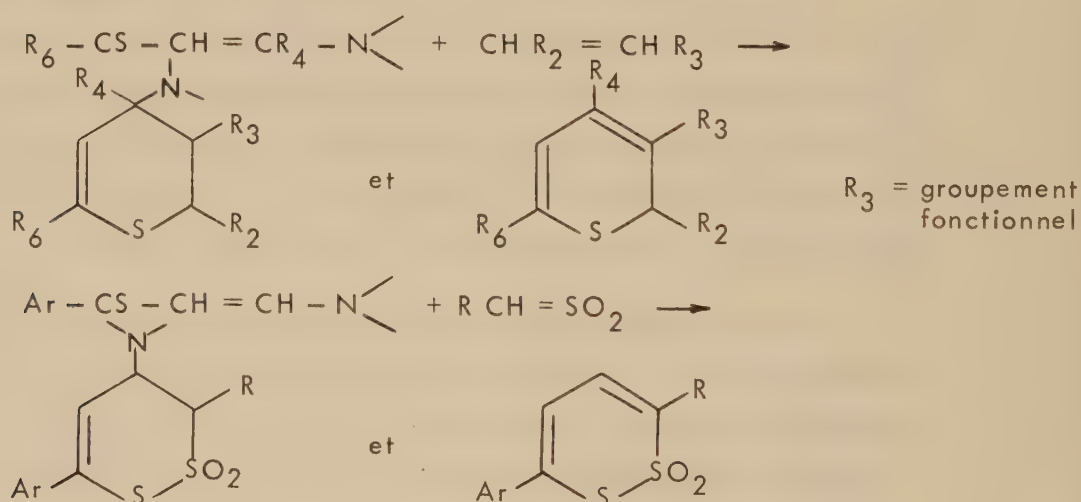
VINYLOGUES DE THIOAMIDES

L'examen des charges totales π et des énergies de localisation de Wheland conclut à des attaques électrophiles privilégiées dans l'ordre décroissant ⑤, ①, ③, ④, ② et nucléophiles dans cet ordre croissant :



Le calcul prévoit l'azote comme premier centre d'attaque électrophile. Expérimentalement, les chercheurs du laboratoire ne l'ont pas observé (il est vrai que les essais à basses températures n'ont pu être effectués). La concordance entre la prévision théorique et les résultats expérimentaux est par contre tout à fait satisfaisante relativement à la réactivité des sites ①, ② et ④.

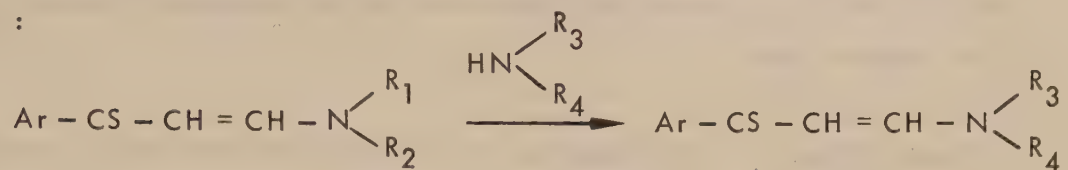
Les énergies de perturbation de Klopman supposées être sous contrôle orbitaire laissent prévoir une addition des diénophiles acryliques et des sulfènes sur les vinylogues de thioamides (jouant le rôle d'hétérodiènes) dans le sens observé expérimentalement :



Dans ce dernier cas, les calculs montrent que l'effet de charge va dans le même sens.

Dans le cas de l'addition des cétènes sur les vinylogues de thioamides, il faut tenir compte des quatre orbitales frontières de symétrie π_z et π_x pour reproduire fidèlement les additions expérimentales.

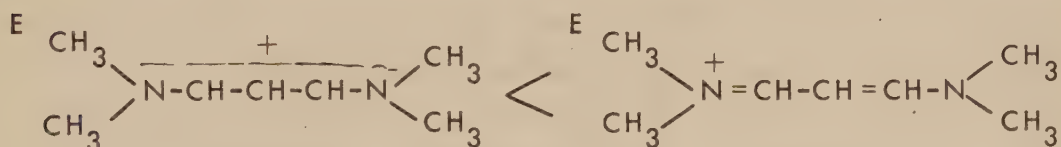
L'examen des transaminations des vinylogues de thioamides a ensuite été abordé :



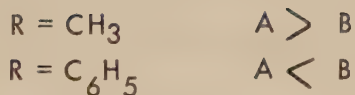
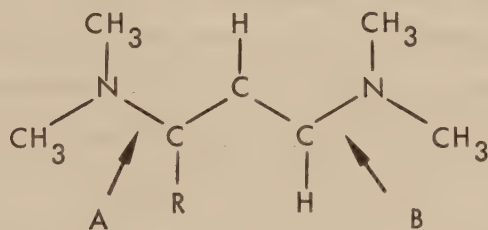
Il a été montré au laboratoire que les amines aromatiques ($\text{HN R}_3 \text{R}_4$ aromatiques) transaminent bien les vinylogues de thioamides alors que les amines aliphatiques les transaminent mal. Le calcul de l'intégrale de recouvrement entre l'atome de soufre et l'hydrogène lié à l'azote de l'amine attaquante confirme l'importance d'une éventuelle interaction $\text{S}-\text{H}$ initiatrice de la transamination (l'hydrogène plus acide de l'amine aromatique donne ainsi une interaction plus forte que l'hydrogène d'un NH d'amine aliphatique).

SELS D' (AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

Nous avons d'abord montré que la structure à charge délocalisée est d'énergie plus basse que celle où la charge positive n'affecte que l'un des atomes d'azote



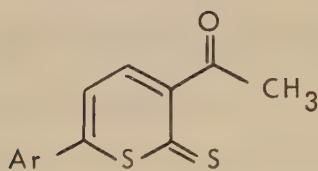
Nous avons ensuite trouvé que les barrières de rotation calculées autour des liaisons $\text{C}-\text{N}$ pour les sels substitués par des groupements méthyle et phényle se classent ainsi



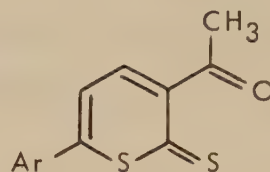
Remarquons que les valeurs trouvées varient en sens inverse de celles mesurées par RMN. Les études de la réactivité de ces composés attendent leur confirmation expérimentale.

CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS DE QUELQUES HETEROCYCLES SULFURES

Par des calculs de moments dipolaires, nous avons montré que l'acétyl-3 dithiopyrone a une conformation plus proche de la disposition A que de la disposition B et que dans cette conformation proche de A le groupement acétyle fait un angle de l'ordre de 50° par rapport au plan du restant de la molécule.

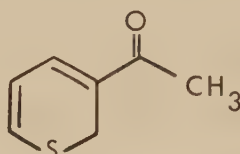


Conformation A



Conformation B

Les études effectuées pour l'acétyl-3 2H-thiopyranne nous amènent à proposer une conformation proche de celle d'une molécule plane du type A :



Acétyl-3 2H-thiopyranne

Il reste à aborder l'étude théorique des transitions U.V. des vinylogues de thioamides avec la méthode CNDO/S étendue à la 3e période afin d'expliquer et d'analyser avec plus de certitude les transitions expérimentales observées. Nous envisageons de reprendre l'étude des barrières de rotation des liaisons C-N dans les sels d'allylidène ammonium avec la méthode H.E.T. (beaucoup plus appropriée). Enfin, il ne faudra pas négliger dans l'avenir les perspectives intéressantes offertes par l'étude à la fois théorique et expérimentale des réactions photochimiques des vinylogues de thioamides. Cela ouvre un domaine d'études aussi large que celui des réactions thermiques envisagées jusqu'ici.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. PHAN-TAN-LUU, L. BOUSCASSE, E.J. VINCENT et J. METZGER.-
Bull. Soc. chim., 1967, p. 3283.
- 2 - J.A. POPLÉ, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL.- J. chem. phys., 1965, 43, S 129.
J.A. POPLÉ et G.A. SEGAL.- J. chem. phys., 1965, 43, S 136.
- 3 - J.A. POPLÉ et G.A. SEGAL.- J. chem. phys., 1966, 44, 3289.
- 4 - D.P. SANTRY et G.A. SEGAL.- J. chem. phys., 1967, 47, 158.
- 5 - L. PAULING.- J. Am. Chem. Soc., 1961, 53, 1367.
L. PAULING.- The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press,
Ithaca, N-Y, 1960).
- 6 - R.S. MULLIKEN.- J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4493.
- 7 - W. MOFFIT.- Proc. Roy. Soc. London, 1950, A 200, 409.
- 8 - H.C. LONGUET-HIGGINS.- Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 173.
- 9 - P.C.H. JORDAN.- J. chem. phys., 1964, 41, 1442.
P.C.H. JORDAN.- J. chem. phys., 1966, 44, 3400.
- 10 - D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.A. ORGEL et L.E. SUTTON.-
J. chem. Soc., 1954, 332.
- 11 - L. SALEM.- The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems W.A. Benjamin
Inc. Massachusetts (3è éd. 1972).
- 12 - A. STREITWIESER Jr.- Molecular Orbital Theory for Organic Chemists.
Wiley, N-Y, 1961.
- 13 - C.A. COULSON.- Valence, Oxford University Press, London (2è éd.) 1961.
- 14 - K. HIGASI, H. BABA et A. REMBAUM.- Quantum Chemistry, Interscience,
N-Y, 1965.
- 15 - R. DAUDEL, R. LEFEBRE et C. MOSER.- Quantum Chemistry : Methods and
applications Wiley, Interscience, N-Y, 1959.
- 16 - B. PULLMAN and A. PULLMAN.- Les théories électroniques de la Chimie
organique. Masson, Paris, 1952.
- 17 - H. EYRING, J. WALTER et G.E. KIMBALL.- Quantum chemistry, Wiley (14è éd.)
1967.

- 18 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER and H. EYRING.— The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, N.Y. 1941.
- 19 - K. FUKUI, T. YONEZAWA et H. SHINGU.— J. chem. phys., 1952, 20, 722.
K. FUKUI, T. YONEZAWA, C. NAGATA et H. SHINGU.— J. chem. phys., 1954, 22, 1433.
- 20 - K.B. WIBERG.— Tetrahedron 1968, 24, 1083.
- 21 - G.W. WHELAND.— J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 900.
- 22 - M.J.S. DEWAR.— J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3341, 3345, 3357.
- 23 - H.C. LONGUET-HIGGINS.— J. Chem. phys., 1950, 18, 283.
- 24 - R.S. MULLIKEN.— J. Chem. phys., 1955, 23, 1833, 1841, 2338, 2343.
- 25 - G. KLOPMAN.— J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 223.
- 26 - R.F. HUDSON et G. KLOPMAN.— Tetrahedron Lett., 1967, p. 1103.
- 27 - R. HOFFMANN et R.B. WOODWARD.— J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 395.
Accounts Chem. Res., 1968, 1, 17.
- 28 - NGUYEN TRONG ANH.— Les règles de Woodward-Hoffmann.
Edisciences, Paris, 1970.
- 29 - R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF.— J. Chem. phys. 1949, 17, 1248.
- 30 - R.F. HUDSON.— Angew. chem. Internat. Edit. 1973, 12(1), 36.
- 31 - B. BÖTTCHER and A. LÜTTRINGHAUS.— Ann. 1947, 557, 89.
- 32 - D. LEAVER et W.A.H. ROBERTSON.— Proc. Chem. Soc., 1960, 252.
- 33 - G. BERGSON.— Arkiv. Kemi. 1962, 19, 181.
- 34 - A. HORDVIK et E. SLETTEN.— Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1938.
- 35 - K. FABIAN, H. HARTMANN, J. FABIAN et R. MAYER.— Tetrahedron 1971, 27, 4705.
- 36 - M.H. PALMER et R.H. FINDLAY.— Tetrahedron Lett. 1972, 41, 4165.
- 37 - A. RELIQUET.— Thèse, Nantes, 1974.
- 38 - J. BIGNEBAT, H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci., 1968, 267C, 180.
- 39 - H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1964, 450.
- 40 - J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1966, 1699.
- 41 - J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1969, 127.
- 42 - G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1967, 4485.
- 43 - F. CLESSE et H. QUINIOU.— Bull. Soc. Chim., 1969, 1940.
- 44 - G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1970, 1918.
- 45 - Y.T. N'GUESSAN.— Thèse 3e cycle, Nantes 1971.
- 46 - D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON.— J. Chem. Soc., 1965, 32.

- 47 - K. KAMIENSKA-TRELA, U. DABROWSKA et J. DABROWSKI.— Bull. de l'Acad. Polonaise des Sc., Série des Sciences Chimiques, 1971, XIX (9), 549.
J. DABROWSKI et K. KAMIENSKA-TRELA.— Org. Magn. Resonance, 1972, 4, 421.
- 48 - D.M. Mc KINNON et ROBACK.— Canad. J. Chem., 1968, 46, 1855.
- 49 - D. LEAVER et D.M. Mc KINNON.— Chem. and Ind., 1964, 14, 461.
- 50 - M. BARD, G. DUGUAY et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, 274C, 1641.
- 51 - Y.T. N'GUESSAN et J. BIGNEBAT.— C.R. Acad. Sci. 1971, 272C, 1821.
- 52 - F. CLESSE et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 272C, 326.
- 53 - J.C. MESLIN et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 273C, 148.
- 54 - F. RELIQUET-CLESSE et A. RELIQUET.— (Transamin. Vinylogues de thioamides. Comm. pers. sur Trav. en cours).
- 55 - J. BIGNEBAT.— Thèse Nantes 1970.
- 56 - L.E. SUTTON.— Tables of interatomic distances — The Chemical Society — London — 1958.
- 57 - J.A. POPLÉ and M.S. GORDON.— J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 4253.
- 58 - A. JULG.— Tetrahedron 1963, 19(2), 25.
A. JULG.— J. Chim. phys. 1960, 57, 19.
- 59 - K. NISHIMOTO et L.S. FORSTER.— Theor. Chim. Acta, 1960, 4, 155.
- 60 - C.A. COULSON.— Proc. Roy. Soc., 1939, 169, 413.
- 61 - A. HORDWIK et H.M. KJØGE.— Acta Chem. Scand. 1965, 19, 935.
- 62 - J.P. PRADERE et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, 275C, 677.
- 63 - M. BARD.— Thèse 3e cycle, Nantes, 1973.
- 64 - J.C. MESLIN et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, 274C, 1641.
- 65 - C. TRINDLE.— J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 219.
- 66 - P. SYKES et H. ULLAH.— J. Chem. Soc. (C), 1972, 2305.
- 67 - J. FABIAN et R. MAYER.— Spectrochim. Acta 1964, 20, 1815.
- 68 - M.J. JANSSEN.— Rec. Trav. Chim. 1960, 79, 454.
Rec. Trav. Chim. 1960, 79, 455.
- 69 - B. WOJTKOWIAK.— Cours de Spectrographie U.V. (A.E.A.) UER de Chimie, Nantes.
- 70 - B.M. WEPSTER.— Rec. Trav. Chim., 1957, 76, 335.
Rec. Trav. Chim., 1954, 73, 39.
- 71 - R. PARISER et R.G. PARR.— J. Chem. Phys., 1953, 21, 466.
J. Chem. Phys., 1953, 21, 767.

- J.A. POPLÉ.— Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1375.
- 72 — J. DEL BENE et H.H. JAFFE.— J. Chem. phys. 1967, 48, 1807.
J. Chem. phys. 1968, 48, 4050.
J. Chem. phys. 1968, 49, 1221.
J. Chem. phys. 1968, 50, 1126.
- 73 — F. CLESSE, A. RELIQUET et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 272 C, 1049.
- 74 — A. RELIQUET, F. RELIQUET-CLESSE et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci. Paris 1974 (à paraître).
- 75 — T. URBANSKI.— Tetrahedron, 1959, 6, 1.
- 76 — M.L. MARTIN et G.J. MARTIN.— Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire. Azoulay, Paris, 1971.
- 77 — J. SANDSTROM.— J. phys. chem. 1967, 71, 2318.
- 78 — D. LE BOTLAN.— Thèse de 3e cycle, Nantes, 1973.
- 79 — R.C. NEUMAN Jr. et L.B. YOUNG.— J. Phys. Chem., 1965, 69, 2570.
- 80 — J. BIGNEBAT et H. QUINIOU.— C.R. Acad. Sci., 1972, 274, 979.
- 81 — J. BIGNEBAT et H. QUINIOU.— Bull. Soc. Chim., 1972, 4181.
- 82 — A. HORDWIK, E. SLETTEN et J. SLETTEN.— Acta. Chem. Scand., 1969, 23, 1377.
Acta. Chem. Scand., 1966, 20, 2001.
Acta. Chem. Scand., 1969, 23, 1852.
- 83 — S.M. JOHNSON, M.G. NEWTON, I.C. PAUL, R.J.S. BEER et D. CARTWRIGHT.— Chem. Comm. 1967, 1170.
- 84 — S.M. JOHNSON, M.G. NEWTON, I.G. PAUL.— J. Chem. Soc., 1969, 8, 986.
- 85 — M. MAMMI, R. BARDI, G. TRAVERSO et S. BEZZI.— Nature, 1961, 150, 1282.
- 86 — L.K. HANSEN et A. HORDWIK.— Acta Chem. Scand. 1973, 27, 411.
- 87 — G. LEITER et R. HOFFMANN.— Tetrahedron 1968, 24, 5899.
- 88 — J.P. DE BARBEYRAC, D. GONBEAU et G. PFISTER-GUILLOUZO.— J. Mol. Structure 1973, 16, 103.
- 89 — J.P. DE BARBEYRAC, D. GONBEAU et G. PFISTER-GUILLOUZO.— J. Mol. Structure, 1973, 16, 117.
- 90 — R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1966, 1049.
- 91 — N. KIM SON, F. CLESSE, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1966, 3466.
- 92 — G. DUGUAY, D.H. REID, K.O. WADE et R.G. WEBSTER.— J. Chem. Soc. (C) 1971, 2829.
- 93 — D. GONBEAU.— Thèse de 3e cycle, PAU, 1971.
- 94 — J.A. POPLÉ et D.L. BEVERIDGE.— Approximate Molecular Orbital Theory. Mc Graw-Hill 1970, p. 122.

- J.A. POPLÉ et M. GORDON.— J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 4253.
- 95 - L. SALEM.— J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 543.
J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 553.
- 96 - F. CLESSE, J.P. PRADERE et H. QUINIOU.— Bull. Soc. Chim., 1973, 586.
- 97 - A. RELIQUET et F. RELIQUET-CLESSE.— Communication personnelle sur travaux en cours.
- 98 - V. SCHMIDT, A. LUTTRINGHAUS et F. HUBINGER.— Ann. Chem., 1960, 631, 138.
- 99 - G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.— Bull. Soc. Chim., 1967, 2763.
- 100 - M.T. BERGEON, C. METAYER et H. QUINIOU.— Bull. Soc. Chim., 1971, 917.
- 101 - E. KLINGSBERG.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2934.
- 102 - G. GUILLOUZO.— Bull. Soc. Chim., 1958, 1316.
- 103 - D. LEAVER, W.A. ROBERTSON, D.M. McKINNON, R.A. OLOFSON, J.M. LANDESBURG et R.O. BERRY.— Tetrahedron 1966, 22, 2119.
- 104 - J.A. POPLÉ.— Proc. Roy. Soc., 1955, A 233, 233.
- 105 - R. SUSTMANN et G. BINSCH.— Mol. phys. 1971, 20, 1.
R. SUSTMANN et G. BINSCH.— Mol. phys. 1971, 20, 9.
- 106 - R. SUSTMANN, A. ANSMANN et F. VAHRENHOLT.— J. Am. chem. Soc., 1972, 94, 8099.
- 107 - R. HUISGEN, L.A. FEILER et G. BINSCH.— Chem. Ber. 1969, 102, 3460.
- 108 - R. HUISGEN et P. OTTO.— Chem. Ber. 1969, 102, 3475.
- 109 - J.C. MARTIN, U.W. GOODLETT et R.D. BURPITT.— J. Org. Chem. 1965, 30, 4309.
- 110 - R. HUISGEN, L.A. FEILER et P. OTTO.— Tetrahedron Lett. 1968, p. 4485.
- 111 - R. HUISGEN et P. OTTO.— J. Am. chem. Soc. 1969, 91, 5922.
- 112 - J. FICINI et J. POULIQUEN.— J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3295.
- 113 - H.U. WAGNER et R. GOMPPER.— Tetrahedron Lett. 1970, 32, 2819.
- 114 - O. EISENSTEIN, J.M. LEFOUR et N'GUYEN TRONG ANH.— J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, p. 969.
- 115 - N'GUYEN TRONG ANH.— Communication personnelle.
- 116 - R. HOFFMANN, L. RADOM, J.A. POPLÉ, P.R. SCHLEYER, W.J. HEHRE et L. SALEM.— J. Am. chem. Soc. 1972, 94, 6221.
- 117 - R. HOFFMANN.— J. chem. phys. 1963, 39, 1397.

■■■■■■■

